

**Laser- und LED-initiierte NIR-Photopolymerisation
mit thermischen und photonischen Prozessen
für Beschichtungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Christian Schmitz

geboren in Wuppertal

Technische Chemie I
Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2012 bis Juni 2016 im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Stephan Barcikowski am Institut für Technische Chemie der Universität Duisburg-Essen in Kooperation mit der Hochschule Niederrhein in Krefeld unter Betreuung von Prof. Dr. Bernd Strehmel durchgeführt.

Tag der Disputation: 26.01.2017

Gutachter: Prof. Dr. Stephan Barcikowski
Prof. Dr. Bernd Strehmel
Jun. Prof. Dr. Michael Giese
Vorsitzende: PD Dr. Ursula Telgheder

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Laser- und LED-initiierte NIR-Photopolymerisation mit thermischen und photonischen Prozessen für Beschichtungen

selbständig verfasst und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verwendet habe, und dass die Arbeit in dieser oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Christian Schmitz

Danksagung

Ich danke allen voran Professor Bernd Strehmel. Dein unaufhaltsamer Einsatz stellte erst die Mittel zur Verfügung und ich konnte mich in jeder Situation stets auf deine Unterstützung, Ideen und Erfahrung verlassen. Es war für mich eine prägende Zeit. Mein Dank gilt außerdem Professor Stephan Barcikowski für die fachlichen Gespräche und Kritiken zur Arbeit, die mir Potential für Verbesserungen und einen anderen Blick für nötige Schritte aufzeigten. Dr. Michael Giese danke ich für die Übernahme der Rolle des Gutachters.

Besondere Unterstützung kam mir von unserem Projektpartner FEW Chemicals zu Gute, wobei insbesondere Dr. Heinz Mustroph und Dr. Dietmar Keil durch die Bereitstellung einer außerordentlich großen Auswahl an NIR-Absorbern bedeutenden Anteil an den Messergebnissen haben. Für weitere von mir genutzte Materialien, Erkenntnisse aus Laborarbeiten und kooperierenden Untersuchungen zum Thema der NIR-Photopolymerisation bin ich Thomas Brömme und Dennis Oprych aus dem Arbeitskreis dankbar. Zudem konnten Ergebnisse der Analyse der Photoprodukte von Dr. Nadine Strehmel vom Leibniz Institut für Pflanzenbiochemie in Halle und eine Zusammenarbeit bei Experimenten zur Laserbestrahlung mit Dr. Matthias Schlörholz von den Heidelberger Druckmaschinen wichtige Fortschritte erzielen. Die Arbeiten zur Herstellung und Untersuchung der Nanopartikel in den Polymeren wurden durch Dr. Bilal Gökce, Jurij Jakobi und Rene Streubel unterstützt, denen ich wegen der Hilfestellung zum Dank verpflichtet bin. Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie der Hochschule Niederrhein, die mir bei diversen Frage- und Problemstellungen zu Messgeräten zur Seite standen.

Der Laboralltag wurde besonders durch meine Kollegen Berit, Katrin, Dennis Michael und Thomas aus der Arbeitsgruppe sowie Thomas und den anderen Studenten aus dem Bereich Lacktechnologie erleichtert und unterhaltsam gestaltet. Hervorheben möchte ich Annett, die mir unzählbar oft geholfen hat und mit ihrer offenen Art für Aufheiterung sorgte. Daneben nahmen mich die Leute aus der Biophysikalischen Chemie zum Mittag in ihre Runde auf und ich hatte das Vergnügen zusammen mit Lukas die Fahrten aus und nach Köln zu teilen. Es waren mit euch allen ein paar schöne Jahre.

Ich danke auch Marina und allen in meinem persönlichen Umfeld und den nicht genannten, die auch durch kleine Dinge einen großen Anteil haben.

Kurzdarstellung

Die Photopolymerisation von Monomeren und Präpolymeren wurde mittels Initiierung im nahen Infrarotbereich (NIR) durchgeführt. Bei dem Initiierungsmechanismus handelt es sich um eine photosensibilisierte Elektronentransferreaktion zwischen Heptamethincyaninabsorbern im angeregten Zustand und Initiatoren, die nach Zerfall der Produkte initiierende Radikale und Kationen zur Verfügung stellt. In Konkurrenz zur photochemischen Reaktion steht die photophysikalische Desaktivierung des angeregten Zustandes der Absorber, welche über Fluoreszenz oder strahlungslos über innere Umwandlung erfolgen kann. Bei den Absorbern im nahen Infrarot Bereich überwiegt die strahlungslose Desaktivierung, weshalb ein großer Teil der Anregungsenergie in Wärme umgewandelt wird. Mittels Untersuchungen der Kinetik bei Bestrahlung mit LED-Arrays wurde die Effizienz der Photopolymerisation in Abhängigkeit des Initiatorsystems in verschiedenen Monomeren beschrieben und die Effekte mit den Eigenschaften des Absorbers erklärt. Der Absorber muss ein Oxidationspotential besitzen, das in Kombination mit den Reduktionspotentialen der Initiatoren eine negative freie Enthalpie bei der Reaktion aus dem angeregten Zustand ergibt. Zudem sollte die Fluoreszenzquantenausbeute mindestens 5 bis 10 % betragen, da sonst die schnelle Desaktivierung mittels innerer Umwandlung die Wahrscheinlichkeit zum Elektronentransfer verhindert. Vornehmlich ist die Effizienz der Photoreaktion von der Unterdrückung des Rückelektronentransfers abhängig, was durch einen monomolekularen Zerfall oder Reduzierung des oxidierten Absorbers erfolgen kann. Erstmals konnte die photochemische Bildung von Kationen für ein solches Initiatorsystem nachgewiesen und für die Initiierung der kationischen Polymerisation von Aziridinmonomeren genutzt werden. Diodenlaser mit Anregungswellenlängen von 808 nm und 980 nm mit einem Linienfokus wurden als Lichtquelle zur Photopolymerisation von Oberflächenbeschichtungen genutzt. Dabei ist es neben der Polymerisation möglich den hohen Wärmeeintrag durch innere Umwandlung für Induzierung von Sekundärprozessen, wie das Schmelzen und Verlaufen eines Pulverlacks zur Erzeugung einer homogenen Filmschicht, zu nutzen. Mit LED-Arrays und Diodenlasern konnte die Photopolymerisation von Beschichtungen mit eingearbeiteten farbigen Partikeln trotz konkurrierender Absorption erreicht werden. Sogar die Härtung von Monomeren mit Blaupigmenten oder funktionellen Nanopartikeln ist somit möglich.

Abstract

The photopolymerization of liquid monomers, prepolymers or powder coatings, being solid at room temperature, were carried out by using near infrared light (NIR). The initiation mechanism is a photosensitized electron transfer reaction between the excited state of a heptamethine cyanine absorber and a radical initiator generating initiating radicals and cations after decomposition of the products. The photochemical reaction competes with photophysical deactivation processes of the excited NIR-absorber, which is fluorescence or radiationless deactivation by internal conversion. In case of the heptamethine cyanines absorbing in the range of near infrared, the main deactivation process is radiationless deactivation transferring the excitation energy into heat. The efficiency of the polymerization was analyzed by kinetic measurements after exposure with LED-arrays depending on the initiator system being related to the properties of the absorbers. The oxidation potential of the absorber results in a negative free enthalpy in combination with the initiator considering a reaction after excitation. Furthermore the fluorescence quantum yield should be at least between 5 to 10 %; otherwise the electron transfer would be less probable because of a competing fast deactivation by internal conversion. After the photochemical reaction, the electron back transfer has to be prevented, which is possible by a fast cleavage of the oxidized absorber or an electron transfer from another species to the semi-occupied molecular orbital. For the first time, the photochemical generation of cations by this kind of initiator system was shown and the cations were used to initiate a cationic polymerization of aziridine monomers. For the photopolymerization of entire surfaces the coatings were irradiated at 808 nm and 980 nm with diode laser operating in a line-shaped focus. Thus, internal conversion providing heat induce secondary processes beneath the photopolymerization like the melting and spreading on the substrate of radiation curable powder coatings resulting into a homogeneous film. The photopolymerization of coatings with incorporated coloured particles can be initiated by near infrared radiation of the LED-arrays or diode laser despite competing absorption of light. Thus, it is possible to cure monomers after integration of blue pigments or nanoparticles giving additional functional properties.

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Veröffentlichungen publiziert.

Veröffentlichungen als Erstautor:

C. Schmitz, A. Halbhuber, D. Keil, B. Strehmel, "NIR-Sensitized Photoinitiated Radical Polymerization and Proton Generation with Cyanines and LED Arrays", *Progress in Organic Coatings*, 100, **2016**, S.32-46

C. Schmitz, B. Strehmel, "New Photochemical Treatment of Powder Coatings and VOC Free Coatings with NIR Lasers Exhibiting Line-Shaped Focus: Physical and Chemical Solidification", *ChemPhotoChem*, eingereicht und akzeptiert

C. Schmitz, B. Gökce, J. Jakobi, S. Barcikowski, B. Strehmel, "Integration of Gold Nanoparticles into NIR-Radiation Curable Powder Resin", *Chemistry Select*, eingereicht und akzeptiert

Veröffentlichungen mit geteilter Erstautorschaft

T. Brömme, C. Schmitz, D. Oprych, A. Wenda, V. Strehmel, M. Grabolle, U. Resch-Genger, S. Ernst, K. Reiner, D. Keil, P. Lüs, H. Baumann, B. Strehmel, "Digital Imaging of Lithographic Materials by Radical Photopolymerization and Photonic Baking with NIR Diode Lasers", *Chemical Engineering and Technology*, 39, (1), **2016**, S.13-25

Beitrag: Untersuchung der Oxidationspotentiale der Sensibilisatoren und der Versuche der Laserbestrahlung im Linienfokus zur thermischen Nachvernetzung (Photonic Baking) der Polymere

T. Brömme, C. Schmitz, N. Moszner, P. Burtscher, N. Strehmel, B. Strehmel, "Photochemical Oxidation of NIR Photosensitizers in the Presence of Radical Initiators and Their Prospective Use in Dental Applications", *Chemistry Select*, 1, (3), **2016**, S.524-532

Beitrag: Untersuchung der Photoprodukte nach NIR Bestrahlung der genannten Sensibilisatoren **2** und **3** mittels UV/Vis Spektroskopie und Massenspektrometrie und Beschreibung der Zerfallsmechanismen

Konferenzbeiträge als Vortragender

"Radiation Curing of Coatings - From Traditional UV Curing to Prospective Coating Applications with NIR-Photopolymers"; C. Schmitz; *Visem Dechnodag 2013*; Utrecht/NE; 18/06/2013

"Photopolymere im NIR: Vergleich der Reaktivität von neuen Photoinitiatorsystemen mittels photocalorimetrischer Messungen in ausgewählten Lacken"; C. Schmitz, T. Brömmel, A. Halbhuber, A. Rellmann, B. Strehmel; 78. *Lacktagung 2013*; Schwäbisch-Gmünd/DE; 18/09/2013-20/09/2013

"Efficiency of Near Infrared Curable Coating Systems via Radical Photopolymerization"; C. Schmitz, A. Halbhuber, B. Strehmel; *2nd European Technical Coatings Congress 2014*; Köln/DE; 03/09/2014-05/09/2014

"Sensitized Near Infrared Photopolymerization of Coatings Using Line-Shaped Laser Beams"; C. Schmitz, A. Halbhuber, B. Strehmel, 24. *Lecture Conference on Photochemistry 2014*; Köln/DE; 29/09/2014-01/10/2014

"Nahinfrarot-sensibilisierte Photopolymerisation zur Funktionalisierung von Oberflächen"; C. Schmitz; *Freitagsseminar des Forschungsinstituts für Edelmetalle und Metallchemie 2014*; Schwäbisch Gmünd/DE; 12/12/2014

"Photopolymerisation mit NIR Lasern - Filmbildung von Pulverlacken und photonisches Einbrennen von lithographischen Materialien"; C. Schmitz, D. Oprych, B. Strehmel; *Materials 4 Photonics 2015*; Essen/DE; 30/09/2015

"Photocuring and Activation of Thermal Processes by Near Infrared Initiator Systems Induced by Laser Light and LEDs"; C. Schmitz, D. Keil, R. Vogt, D. Oprych, B. Strehmel; *European Symposium of Photopolymer Science 2016*, Leipzig/DE; 11/09/2016-14/09/2016

"NIR Initiatorsysteme zur Strahlenhärtung von Monomer/Harzsystemen und Prozessführung mit Laserlinienfokus"; C. Schmitz, D. Oprych, R. Vogt, B. Strehmel; 80. *Lacktagung 2016*; 14/09/2016-16/09/2016

1 Einleitung	1
2 Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit	6
2.1 Photochemische Reaktionen	6
2.1.1 Mechanismus der photosensibilisierten Polymerisation	7
2.1.2 Photonische Anregung und Desaktivierungsprozesse des Sensibilisators	10
2.1.3 Kinetik der Elektronentransferreaktionen	14
2.2 Anwendungen der Photopolymerisation	19
2.2.1 Die radikalische Photopolymerisation	19
2.2.2 Die kationische Photopolymerisation von Heterocyclen	24
2.2.3 UV-härtende Pulverbeschichtungssysteme	26
2.2.4 Anwendung der NIR Initiatorsysteme in der Computer-to-Plate Technologie	27
2.2.5 Laserlichtquellen zur Bestrahlung von zweidimensionalen	29
2.2.6 Integration von Partikeln in Anwendungen der Photopolymerisation	31
2.3 Zielsetzung der Arbeit	34
3 Materialien und Methoden	36
3.1 Messmethoden	36
3.1.1 Herstellung der Pulverlacke	36
3.1.2 Elektrostatische Sprühapplikation der Pulverlacke	37
3.1.3 Herstellung der Nanopartikelkolloide	37
3.1.4 LED-Bestrahlung zur Herstellung von Polymerfilmen	38
3.1.5 Laserbestrahlung zur Herstellung von Polymerfilmen	39
3.1.6 Bestimmung des Umsatzes der Monomere und Präpolymere mittels FTIR-Messungen	40
3.1.7 Bestimmung des Umsatzes und der Reaktivität der Polymerisation mittels Photo-DSC-Messungen	41
3.1.8 Bestimmung der thermischen Initiierungstemperatur, der thermischen Nachvernetzung und der Glasübergangstemperatur mittels DSC-Messungen	43
3.1.9 Dynamisch-mechanische Analysen zur Untersuchung der Änderung des Elastizitätsmodul bei der Photopolymerisation	44
3.1.10 Nachweis der Protonen mit Rhodamin B als Indikator	45
3.1.11 Bestimmung der Löslichkeit der Absorber in den Monomeren	45
3.1.12 Bestimmung der Redoxpotentiale der Absorber und Initiatoren mittels Cyclovoltammetrie	46
3.1.13 Bestimmung der UV/Vis/NIR-Spektren der Absorber in den Monomeren	46
3.1.14 Massenspektrometrie zur Bestimmung der Photoprodukte der Absorber	47

3.2 Chemikalien und Materialien	48
3.2.1 Monomere und Präpolymere	48
3.2.2 NIR-Absorber	51
3.2.3 Initiatoren	52
3.2.4 Pigmente	53
4. Ergebnisse und Diskussion	55
4.1 Untersuchung des NIR Initiatorsystems	55
4.1.1 Untersuchung der Sensibilisatoren	55
4.1.1.1 Absorptionsspektren und Fluoreszenz der Absorber	57
4.1.1.2 Löslichkeit der Absorber in den Monomeren	61
4.1.1.3 Elektrochemische Potentiale der Absorber	63
4.1.1.4 Untersuchung der Produkte nach photoinduziertem Zerfall der Sensibilisatoren	64
4.1.2 Untersuchung der radikalischen NIR-Photopolymerisation	68
4.1.2.1 Variation des Sensibilisators	69
4.1.2.2 Untersuchung des Initiators	74
4.1.2.3 Variation der Sensibilisatorkonzentration	77
4.1.3 Einfluss der Lichtquellen auf die Photopolymerisation	79
4.2 NIR-induzierte kationische Polymerisation	87
4.2.1 Protonennachweis mit Rhodamin B	87
4.2.2 Kationische Polymerisation von Epoxiden, Oxetanen und Aziridinen	96
4.3 Thermische Initiierung der Polymerisation mit dem NIR Initiatorsystem	99
4.3.1 Thermisch-induzierte radikalische Polymerisation	100
4.3.2 Thermisch-induzierte kationische Polymerisation	103
4.4 Polymerisation von Pulverlackharzen mit dem NIR-Initiatorsystem	105
4.4.1 Einfluss der thermisch-mechanischen Eigenschaften der Pulverlackharze auf die Reaktivität des NIR-Initiatorsystems	105
4.4.2 Einfluss der Lichtquelle auf die Photopolymerisation der Pulverlackharze	113
4.5 NIR-Photopolymerisation von Beschichtungen mit optischen Filtermaterialien	121
4.5.1 Optische Filtereffekte durch Pigmentierung der Monomere	121
4.5.2 Photopolymerisation von Monomeren/Präpolymeren mit Au-Nanopartikeln	128
5 Zusammenfassung	134
6 Anhang	140
6.1 Literaturverzeichnis	140
6.2 Abbildungsverzeichnis	163
6.3 Tabellenverzeichnis	173
6.4 Abkürzungsverzeichnis	176
6.5 Messdaten	180

1 Einleitung

Das Thema der Arbeit ist unter den Begriff Photopolymerisation einzuordnen und behandelt unter anderem Aspekte der Photochemie. Das ist eine interdisziplinäre Wissenschaft, welche sich mit Fragestellungen der Wechselwirkung des Lichts mit Materie in der Chemie, Biologie, Physik und den Materialwissenschaften beschäftigt [BALZ 14a, BALZ 14b, WÖHR 98a]. Deshalb ist prinzipiell die Bearbeitung von praxisbezogenen Fragestellungen der Oberflächen- und Beschichtungstechnologie mit Methoden der Photochemie möglich, da dieses interdisziplinäre Gebiet Aspekte der Photochemie integriert [FOUA 12a, GREE 10a, SCHW 07]. Photochemische Reaktionen, welche verantwortlich sind für die Initiierung von Polymerbildungsreaktionen mit Licht, ermöglichen den Zugang zu technischen Prozessen wie z.B. der Lithographie [BAUM 15a, BAUM 15b] oder der chemischen Verfestigung von Beschichtungsstoffen in strahlenhärtenden Systemen [BERE 01, SCHW 07, YAGC 10]. Licht ist das kleinste Reagenz, welches in der Chemie in zahlreichen technologischen Verfahren eingesetzt wird [BAUM 14]. Dabei besitzt die Geometrie, unter welcher die Bestrahlung durchgeführt wird, eine Schlüsselfunktion, da dieser Parameter entscheidend die Intensität und somit die Anzahl der verfügbaren Photonen beeinflussen kann.

Die Photopolymerisation ist eine moderne Methode der Polymersynthese, welche in der Beschichtungstechnologie alternativ zu Ofenprozessen zur chemischen Verfestigung von Monomeren und Präpolymeren mittels Vernetzungsreaktion in zahlreichen Applikationen eingesetzt wird [HELS 15, SCHW 07, MISC 07, STOY 96a, STOY 96b]. Unter Vernetzung ist dabei die Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen zu verstehen, was den Einsatz von Monomeren erfordert, welche mindestens eine Funktionalität von drei besitzen [SPER 06a]. Diese Materialien sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln, was deutlich macht, weshalb gerade diese Materialien in der Praxis begehrt sind, um diverse Substrate vor chemischen und/oder mechanischen Verschleiß zu schützen [STOY 96c]. Weiterhin ermöglicht die Vernetzungsdichte die Steuerung der erforderlichen Eigenschaften der Beschichtung für den jeweiligen Anwendungszweck. Dazu zählen die mechanischen Eigenschaften, die in der Regel eine hohe Härte und Zugfestigkeit ermöglichen sollen und dabei keine hohe Sprödigkeit aufweisen sollen, um ein Zerbrechen und Verlust der Haftfestigkeit zu vermeiden.

Überwiegend wurden bisher in der industriellen Praxis der Beschichtungstechnologie Initiatoren eingesetzt, die im ultravioletten (UV) Bereich absorbieren [SCHW 07]. Die

photolytische Spaltung dieser Verbindungen führt zu initiiierenden Radikale und/oder Kationen, welche die Polymerisation und gegebenenfalls die Vernetzung des Monomeren initiieren. In den vergangenen 30 Jahren hat sich die UV-Technologie in vielen Bereichen etabliert, um unterschiedliche Substrate mit ausgewählten Beschichtungen zu veredeln [SCHW 07]. Der UV-Druck, die Automobilindustrie und die Möbelindustrie stellen dabei ausgewählte industrielle Anwendungen für die Photopolymerisation mit UV-Initiierung dar [SCHW 07].

Die Anregung mit UV-Strahlung ist mit Nachteilen in einigen Anwendungen verbunden. Zahlreiche organische Verbindungen, die in den Beschichtungen eingearbeitet werden, absorbieren UV-Strahlung und verhindern deshalb eine Photopolymerisation von hohen Schichtdicken, da diese Materialien als innerer Filter wirken. In der Praxis ist aus diesem Grund oft ein mehrstufiger Prozess zum Schichtaufbau erforderlich. Die üblicherweise zur Photopolymerisation verwendeten Quecksilberdampflampen sind aufgrund der emittierten UV-Strahlung und Ozonbildung durch eine photochemische Reaktion des Luftsauerstoffes für den Operator schädlich, weswegen im betrieblichen Prozess zusätzliche Vorsorgemaßnahmen getroffen werden müssen. Aufgrund des breiten Emissionsspektrums der Quecksilberdampflampen wird ein großer Teil der erzeugten Strahlung nicht vom Initiator absorbiert und somit nicht für die Photoreaktion genutzt [STRE 15a]. Diese Energie ist deshalb ungenutzt und setzt den Wirkungsgrad dieser Bestrahlungsmethode herab [HALV 04, KENN 08, STRE 15a]. Das steht im Widerspruch zu Forderungen der Europäischen Kommission, welche den Einsatz von energieeffizienten Techniken vorschreibt [EU 09, EU 12]. Eine Lösung bieten Leuchtdioden (englisch: light emitting diode; LED) mit einem Emissionsbereich im UV, die zu einem höheren Wirkungsgrad führen und deren Strahlung im UV-A (315 nm - 380 nm) ein geringeres Sicherheitsrisiko für den Operator bedeutet, da in diesem Bereich kein Ozon gebildet wird [AMRH 11, ROTH 13].

Eine Alternative bietet eine Verschiebung der Absorption in den sichtbaren (Vis) Bereich des Lichtes. Das kann über spektrale Sensibilisierung erfolgen [BECK 91b]. Dabei wird ein zweikomponentiges Initiatorsystem eingesetzt, in welchem der Absorber mit Licht angeregt wird, weil die Energie des absorbierten Lichts unzureichend ist, um Bindungen direkt zu spalten. In der Praxis würde das für viele Anwendungen das Arbeiten unter Rotlicht erfordern um eine signifikante Anbelichtung zu vermeiden. Dieser leitet eine Photoreaktion mit einer weiteren Komponente ein, was zur Bildung der initiiierenden Spezies führt. In der Praxis werden seit einigen Jahren Photopolymere im Dentalbereich eingesetzt, welche mit sichtbarem

Licht initiiert werden [MOSZ 10, MOSZ 12, STAN 08]. Deren Initiierungsgeschwindigkeit ist im Vergleich zu UV-Systemen geringer, was die Verarbeitung unter moderatem Raumlicht ermöglicht.

Motivation der Arbeit ist die Untersuchung der Initiierung von Photopolymerisationen durch ein Initiatorsystem, das über eine sensibilisierte Photoreaktion durch Absorption von Strahlung des nahen Infrarot (NIR)-Bereiches zwischen 750 nm bis 1000 nm Kationen und Radikale generiert. Damit wird wissenschaftliches Neuland betreten, da die Adaption von in der Patentliteratur der Druckindustrie dargestellten Systemen für den Einsatz in Beschichtungstechnologien bisher nicht beschrieben wurde. Das erklärt, weshalb in der Literatur relativ wenige Arbeiten zu Grundlagenuntersuchungen von Photoinitiatorsystemen existieren, welche auf der Basis von NIR-Initiierung arbeiten. Die Auswahl des NIR-Spektralbereichs ermöglicht eine Einarbeitung von Funktionsmaterialien, welche im UV und Vis Bereich absorbieren. Die NIR-Anregung des Initiatorsystems erfolgt im offenen spektralen Fenster des beschichteten Materials beziehungsweise Funktionsstoffes. Initiatorsysteme mit Heptamethincyaninen als Sensibilisator werden bereits in der Herstellung von lithographischen Druckplatten mittels radikalischer Photopolymerisation eingesetzt [BAUM 15a, BAUM 15b, STRE 14, IWAI 07, KUNI 14b, SIMP 09, SIMP 11, STRE 10]. Ziel dieser Arbeit ist eine umfassende Untersuchung der eingesetzten Sensibilisatoren zur Photopolymerisation von üblicherweise eingesetzten Monomeren und Präpolymeren in Beschichtungen, um deren Wirkungsweise und Wechselwirkungen mit dem NIR-Initiatorsystem tiefgründiger zu verstehen, welches eine Variation der Initiorkomponentent erfordert. Erstmalig kann die photolytische Bildung von Kationen in NIR-Photoinitiatorsystemen nachgewiesen werden, was möglicherweise neue Anwendungsgebiete zum Beispiel in der Klebeindustrie erschließen lässt [HABE 09].

Diese Arbeit setzt weiterhin den Schwerpunkt auf Untersuchungen des Einflusses der Lichtquelle auf die Effizienz des NIR-Photopolymersystems. Üblicherweise besitzt in Veröffentlichungen zum Thema Photopolymerisation die Beschreibung der Strahlungsquelle und deren Bestrahlungsgeometrie eine untergeordnete Bedeutung. LEDs bieten zum Beispiel die Möglichkeit den spektralen Bereich der Emission einzuschränken und dessen Auswirkung insbesondere zur Tiefenhärtung detaillierter zu untersuchen. Zur Verfügung standen NIR-LED Arrays, die im Vergleich zu den UV-LEDs eine höhere Strahlungsintensität erzielen und dessen Emissionsbande durch die Dotierung mit Galliumarsenid variiert werden kann.

Als weitere Lichtquelle werden Diodenlaser mit Emissionswellenlänge im NIR eingesetzt, welche bereits im Bereich der Materialbearbeitung genutzt werden. NIR-Laserstrahlung (808 nm bzw. 830 nm) wird zur Photopolymerisation bei der digitalen Bebilderung von lithographischen Druckplatten seit etwa 15 Jahren erfolgreich in der graphischen Industrie eingesetzt [BAUM 01, BAUM 02]. Das erste Patent, welches die kommerzielle Nutzung beschreibt, erschien im Jahr 2000 [HAUC 00]. Weiterhin basieren einige 3D-Druckverfahren beziehungsweise Fertigungsverfahren auf einem simulativen Zweiphotonen-Absorptionsprozess [STRE 07]. Ein gepulster fs-Laser bildet dazu eine ideale Lichtquelle um über einen Aufsummierungsprozesses aus NIR-Licht UV-Licht oder blaues Licht zu generieren. Allerdings sind diese Laser oft nicht praktikabel, da zeitaufwendige Vorarbeiten wie das Justieren des Lasers erforderlich sind, um den Prozess optimal zu gestalten. Weiterhin besitzen diese Initiatorsysteme, welche mittels simultaner Zweiphotonenabsorption arbeiten, eine wesentlich geringere Empfindlichkeit unter NIR-Anregung im Vergleich zu UV-Initiierung [STRE 07]. Eine Alternative bilden Absorbermaterialien, welche über einen stufenweisen Absorptionsprozess UV-Licht generieren [WU 16]. Physikalische Zustände, welche real existieren, sind an diesem Prozess beteiligt. Ein Diodenlaser mit einer Emission bei 980 nm wurde bereits zur Photopolymerisation von Dentalkompositen eingesetzt [STEP 12].

Generell besitzen Laserlichtquellen in der Anwendung der Photopolymerisation zur Herstellung von Beschichtungen eine untergeordnete Bedeutung. Ein Nachteil bildet die flächenmäßige Belichtung, welche eine Modulation erfordert. Das ist mit x,y-scannenden Techniken möglich, welche prinzipiell auch ein schnelles Prozessieren ermöglichen [STRE 16]. Eine Alternative bilden NIR-Diodenlaser mit Linienfokus [FORB 08, KÖHL 11, WOOD 06], welche mit BMBF-Mitteln von 2005-2009 erfolgreich zur physikalischen Trocknung von Offsetdruckfarben eingesetzt wurden [ERNS 13]. Der punktförmige Fokus wurde dabei durch Mikrooptiken zu einem Linienfokus aufgeweitet [FORB 08, WOOD 06]. Diese liefern eine hohe Strahlungsintensität mit homogener Verteilung, um eine flächige Bestrahlung zu ermöglichen. Die überschüssige Energie in Form von Wärmeentwicklung kann für den technischen Prozess genutzt werden. Laser mit Linienfokus wurden für die physikalische Trocknung von Druckfarben mit BMBF-Fördermitteln von mittelständischen Unternehmen für die Großindustrie entwickelt [BEIE 05, HOYN 09, PITZ 07] und erfolgreich in der Praxis eingesetzt. Ein Aspekt in dieser Arbeit setzt den Fokus auf die Photopolymerisation von Pulverbeschichtungen, die während der Vernetzung durch NIR-Bestrahlung mit dem Laser schmelzen und effektiv vernetzen

[SCHM 16d]. Diese innovative und ressourcenschonende neue Fertigungstechnologie, die auf photonischen Prozessen basiert, kann prinzipiell etablierte energiekonsumierende Ofenprozesse substituieren. Alternativ wurde bereits UV-Strahlenhärtung von Pulverbeschichtungen eingesetzt, was derzeit in einem zweistufigen Prozess erfolgt. Dieser beinhaltet das zeitaufwendige Schmelzen des festen Präpolymeren und die anschließende Photopolymerisation mit UV-Licht, was auch einen wesentlich höheren Raumbedarf erfordert. Letzterer Aspekt ist insbesondere für Unternehmen wichtig, welche nach dem Lean-Manufacturing Prinzip [BAUM 15a] produzieren und deshalb möglichst wenig Lagerflächen für den Prozess benötigen sollten.

Die vorliegende Arbeit dezimiert das existierende Defizit auf dem Gebiet der NIR-Photopolymerisation. Die Untersuchungen von ausgewählten NIR-Sensibilisatoren zur Löslichkeit in Lacken und deren Reaktivität [SCHM 16b], grundlegende Untersuchungen zum Mechanismus des Ausbleichens [SCHM 16a], Aspekte der Photophysik der NIR-Sensibilisatoren [SCHM 16b, SCHM 16c], die NIR-sensibilisierte Bildung von elektrophilen Reagenzien [SCHM 16b], die Verwendung von NIR-Lasern mit Linienfokus zur Verfilmung und Vernetzung von Pulverlacken [SCHM 16d], die Möglichkeit des Einarbeitens von Mikro- und Nanopartikeln in Beschichtungen mittels NIR-Photopolymerisation [SCHM 16e] und die Wechselwirkungen von verschiedenen NIR-LEDs mit NIR-Absorbern und deren Einfluss auf die Reaktivität des Photopolymersystems [SCHM 16b] sind wegweisende Ergebnisse, welche neue innovative Anwendungen in der Praxis ermöglichen werden. Diese Arbeit stellt auch einen Zusammenhang zwischen photonischen und thermischen Folgereaktionen im Initiatorsystem dar.

2 Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit

2.1 Photochemische Reaktionen

Photochemische Reaktionen werden durch Anregung eines Moleküls mit Licht initiiert. Die Anregungsenergie liegt dabei neben dem sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung auch im ultravioletten (UV) und nahem Infrarot (NIR) Bereich, welche im Folgenden auch unter den Begriff Licht zusammengefasst werden sollen. Nach der Energieaufnahme durch Absorption des Lichts findet die photochemische Reaktion aus dem angeregten Zustand statt. Die Desaktivierung des angeregten Zustandes kann photophysikalisch durch Fluoreszenz, Spintumkehr (ISC¹), innere Umwandlung und photochemisch erfolgen. Diese photochemischen Reaktionen können nach 1. Ordnung (Bindungsspaltung) oder 2. Ordnung (photoinduzierter Elektronentransfer) erfolgen [FOUA 12b]. Abbildung 1 stellt dabei den Verlauf der potentiellen Energie gegen den Reaktionspfad dar, wobei die überlagerten Energiehyperflächen für das Edukt E, die kurzlebigen Zwischenprodukte Z_1^* , Z_2 und das Produkt P gegen die Reaktionskoordinate r dargestellt sind, um eine vereinfachte Projektion des multidimensionalen Potentialschemas auf dem Reaktionspfad zu erhalten [WÖHR 98b]. Das Diagramm ist eine vereinfachte Form, in der lediglich die potentielle Energie im Reaktionsverlauf dargestellt wird, welche Schwingungsbeiträge nicht berücksichtigt und weshalb die Kurvenverläufe in Abbildung 1 exemplarisch und nicht als universelle graphische Darstellung des Ablaufs von photochemischen Reaktionen zu verstehen sind.

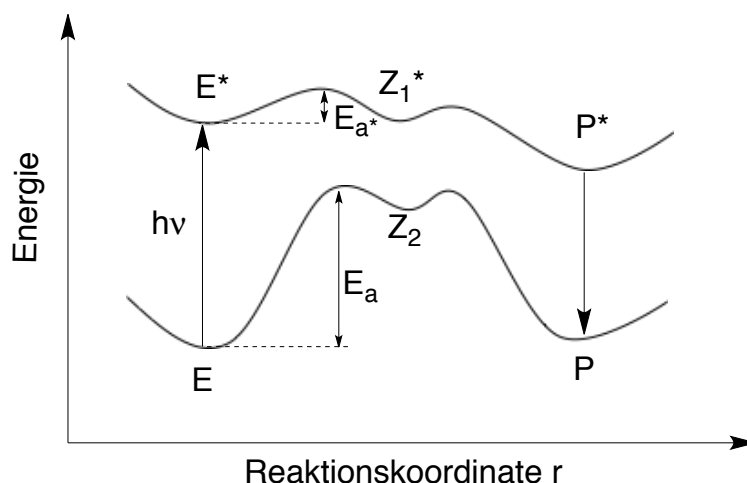


Abbildung 1 Darstellung des Potentialverlaufs einer hypothetischen adiabatischen Photoreaktion des Eduktes E über die Zwischenprodukte Z_1^* , Z_2 zum Produkt P im Grundzustand und angeregtem Zustand

¹ englisch: intersystem crossing

Die untere Kurve stellt den Verlauf der potentiellen Energie während des Reaktionsverlaufes über die Aktivierungsenergie E_a zu Z_2 , das bei einer thermischen Reaktion überwunden werden muss, dar. Der Reaktionsverlauf aus dem angeregten Zustand E^* im oberen Kurvenverlauf ist durch eine geringere Anregungsenergie E_a^* geprägt. Das Produkt wird durch Desaktivierung von P^* gebildet, wobei Bindungsspaltungen auch oft barriereelos von E^* zu P verlaufen und die Zustände $Z1^*$ und P^* nicht zwingend erforderlich sind [BECK 91a]. Ein klassisches Beispiel für einen Photoinitiator ist die Norrish-I Spaltung [COLL 02, ESEN 13, LEWI 74, NORR 37].

Die photochemische Reaktion verläuft in der Regel schneller im Vergleich [BECK 91a] zur thermischen Reaktion über den Grundzustand [WÖHR 98b]. Durch die geringere Anregungsenergie ist bei der Photoreaktion eine Produktbildung bei geringeren Temperaturen unter milderen Bedingungen möglich, weshalb auch instabile Produkte erzeugt werden können, die auf thermischem Reaktionsweg nicht darstellbar sind. Dennoch ist zu beachten, dass sich das Molekül im angeregten Zustand nicht nur durch die Energiedifferenz vom Grundzustand unterscheidet, sondern auch in der Elektronenverteilung und somit eine neue chemische Spezies darstellt [BALZ 14c]. Der Mechanismus der photochemischen Reaktion ist nicht analog auf die thermische Reaktion übertragbar, da über auftretende kurzlebige Zwischenprodukte keine Aussage gemacht werden kann und nicht prognostiziert werden kann aus welchem Zwischenprodukt das Produkt gebildet wird [BECK 91a].

2.1.1 Mechanismus der photosensibilisierten Polymerisation

Die Initiierung von Polymerisationen durch Licht kann durch photochemische Generierung von Radikalen [FOUA 12b, YAGC 10], Kationen [FOUA 12c, YAGC 10] und Anionen [FOUA 96, ITO 98, JARI 00, NUYK 13, YAGC 10] erfolgen. Die Photoreaktion verläuft dabei entweder über einem Zerfall des photoangeregten Moleküls, einem Energietransfer oder einer Elektronentransferreaktion zwischen der angeregten Spezies und einem Akzeptor. Der direkte Zerfall nach photonischer Anregung findet üblicherweise durch ultraviolette Strahlung statt, da die Energie dieser Strahlung ausreichend ist, um Bindungen zu spalten [FOUA 12d]. Dabei finden eine Reihe von Stoffklassen, unter anderem Carbonylverbindungen per Norrish-Typ-I Reaktionen [COLL 02, ESEN 13, LEWI 74, NORR 37], Bisacylphosphinoxidderivate [COLL 02, DECK 89, DECK 01, DECK 99, GREE 10b, LALE 06], Oniumverbindungen [CRIV 77, TIMP 89], Peroxide

[GUPT 81, NECK 83] und Azoverbindungen [ENCI 98, ENCI 96, GATE 90] als Initiator Anwendung im Bereich der Photopolymerisationen.

Für den Fall, dass die Anregungsenergie nicht ausreichend zur Bindungsspaltung ist, kann alternativ mit einem Sensibilisator über einen Elektronentransfermechanismus eine reaktive Spezies (Radikal, Kation) zur Initiierung der Polymerisation erzeugt werden. Der Energietransfer zur Sensibilisierung ist ungeeignet, da die Anregungsenergie des Absorbers im Vergleich zur Anregungsenergie des in Frage kommenden Akzeptors geringer ist und der Transfer thermodynamisch nicht begünstigt ist [FOUA 10, YAGC 10]. Beim Elektronentransfer zwischen dem Absorber beziehungsweise Sensibilisator (**Sens**) der Photoreaktion im angeregten Zustand (**Sens***) und dem Initiator ist in Abhängigkeit der elektrochemischen Potentiale der beteiligten Verbindungen der **Sens** das Oxidations- oder Reduktionsmittel. Die elektrochemischen Potentiale bilden die Grundlage, um die Orbitalenergien der an der Reaktion beteiligten Orbitale experimentell zu bestimmen. Der Initiator fungiert, wie in Abbildung 2 links dargestellt, aufgrund der Lage des am geringsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) und am höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) als Akzeptor der Elektronentransferreaktion. Beispiele für diese Initiatorsysteme sind die zweikomponentigen Systeme, welche aus Absorbieren unterschiedlicher Stoffgruppen und Absorptionsbereichen und elektronenarmen Materialien wie Oniumverbindungen (siehe Abbildung 3a) [CRIV 78, CRIV 81a, CRIV 01, CRIV 09, ULRI 90] oder Triazinderivaten bestehen (siehe Abbildung 3b) [KABA 10, KARA 05, HATA 00]. Als Oniumverbindungen sind neben der dargestellten Reaktion von Iodoniumverbindungen noch Sulfonium- [CRIV 81b, SUND 91] und Diazoniumverbindungen [HAGE 89, KUNI 14a] zu nennen. Über einen photoinduzierten Elektronentransfer erfolgt nach Abbildung 3 die Bildung von initiiierenden Radikalen und in einer Folgereaktion die Bildung von initiiierenden Kationen [NECK 95a, YAGC 10].

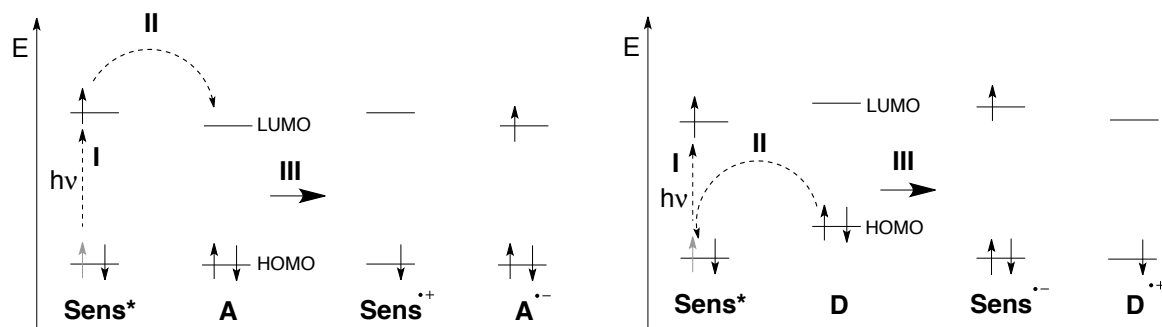


Abbildung 2 Elektronentransferreaktionen des Absorbers im angeregten Zustand (**Sens***) und (links) einem Akzeptor (**A**) oder (rechts) einem Donator (**D**) zur Bildung der Oxidations- (**Sens*+**, **D*+**) und Reduktionsprodukte (**Sens*-**, **A*-**) [BECK 91b, WÖHR 98c; PACZ 01]; **I** Anregung des Sensibilisators durch Licht; **II** Elektronentransfer zwischen dem **Sens*** und einem Akzeptor oder Donator; **III** Bildung der oxidierten und reduzierten Spezies

Bei einem höheren Potential des HOMO des Initiators zum halbbesetzten Molekülorbital von **Sens*** fungiert der Initiator als Elektronendonator (**D**). Boratanionen, welche eine höhere HOMO-Energie als der Sens besitzen, werden zur Bildung von Radikalen nach Abbildung 4 genutzt [FENG 98, KABA 10, KABA 00, KABA 12, MONR 93, PACZ 01, SCHU 90]. Das Triphenylboran ist als Produkt nicht stabil und es werden weitere Folgeprodukte gebildet. Diese wurden noch nicht näher beschrieben, da der komplette Mechanismus noch nicht geklärt werden konnte [HASS 05, ZHAN 99]. Initiatorsysteme können deshalb aus einem 3-Komponentensystem mit **Sens**, **D** und **A** bestehen, die in der Folge nach Anregung des **Sens** unter den in Abbildung 5 angegebenen Mechanismus reagieren.

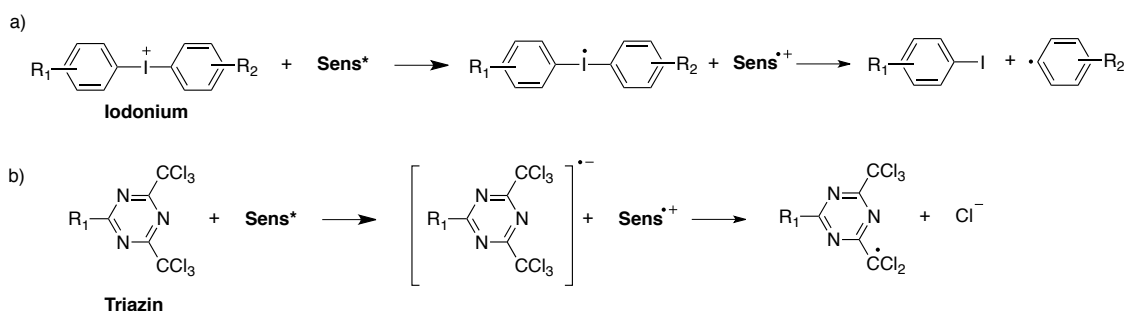


Abbildung 3 Elektronentransferreaktion des **Sens*** mit Diaryliodoniumverbindungen (**Iodonium**) und Triazinderivaten (**Triazin**) als Elektronenakzeptoren zur Bildung initiiender Radikale

Nach erfolgtem Elektronentransfer zwischen **Sens*** und dem Akzeptor reagiert das Oxidationsprodukt **Sens^{•+}** mit dem Donator. Der Elektronentransfer vom Donator verringert die Wahrscheinlichkeit des Elektronenrücktransfers [HASS 05, PACZ 01] zwischen **Sens^{•+}** und **A^{•-}**, der für eine geringere Effizienz der Folgereaktion zur Radikalbildung sorgt. **Sens** geht aus der Gesamtreaktion unverändert hervor und die Radikalbildung ist somit irreversibel, weshalb der Prozess bevorzugt in eine Richtung zur Bildung von **A^{•-}** und **D^{•+}** verläuft.

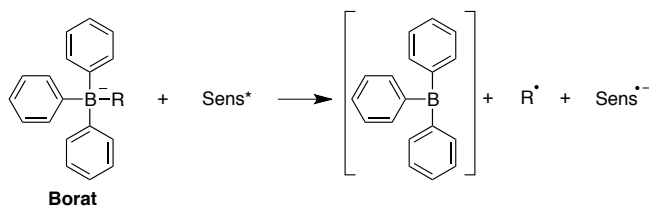


Abbildung 4 Elektronentransferreaktion des **Sens*** mit Boratanionen zur Bildung initiiender Radikale

Im Fall der Diaryliodoniumkationen oder Triazinderivaten entsteht aus dem Akzeptor **A** die reduzierte Form **A^{•-}**, Boratanionen werden zu **D^{•+}** oxidiert. **A^{•-}** und **D^{•+}** zerfallen in initiiende Radikale (siehe Abbildung 3 und Abbildung 4) [KABA 10, KABA 11, KABA 12, PACZ 01]. Weitere Literaturstellen verweisen auf eine Bildung von initiienden Kationen durch den Initiierungsmechanismus der Elektronentransferreaktionen zwischen einem Absorber und einem Initiator als

Akzeptor [CRIV 01, NECK 95a, YAGC 10]. Diese werden durch Folgereaktionen des oxidierten Sensibilisators $\text{Sens}^{\bullet+}$ entweder unter Bildung von Brönstedsäuren durch Zerfallsreaktionen des $\text{Sens}^{\bullet+}$, H-Abstraktionsreaktionen beispielsweise mit umgebenden Molekülen des Lösungsmittels oder einer direkten Initiierung der kationischen Polymerisation durch die Spezies $\text{Sens}^{\bullet+}$ gebildet.

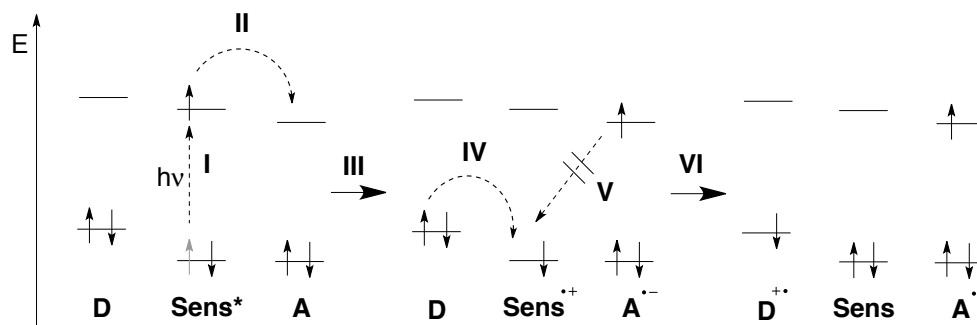


Abbildung 5 Mechanismus der Elektronentransfers eines drei-Komponenten Initiatorsystems mit Elektronendonator und Elektronenakzeptor [STRE 14]; **I** Lichtanregung; **II** Elektronentransfer von Sens^* zu A ; **III** Bildung der Oxidations- und Reduktionsprodukte der beteiligten Spezies; **IV** Elektronentransfer vom HOMO des D zum SOMO des $\text{Sens}^{\bullet+}$; **V** Elektronenrücktransfer von $\text{A}^{\bullet-}$ zu $\text{Sens}^{\bullet+}$ durch Schritt **IV** weniger wahrscheinlich; **VI** Rückbildung zum Sens und Bildung des Kationenradikals $\text{D}^{\bullet+}$ und des Anionenradikals $\text{A}^{\bullet-}$

2.1.2 Photonische Anregung und Desaktivierungsprozesse des Sensibilisators

Der Vorgang der photonischen Anregung einer chemischen Verbindung ist in Abbildung 6 dargestellt. Der Grundzustand S_0 und der erste angeregte Zustand S_1 des Moleküls werden vereinfachend als harmonisches oder Morse-Potential in Abhängigkeit des Kernabstandes R mit unterschiedlichem Energieniveau dargestellt, in welchem die Schwingungszustände v_0, v_1, v_2, \dots durch die Schwingungsfunktionen aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung [CALZ 76] für den harmonischen Oszillator dargestellt werden. Die Elektronenanregung führt nun zu einem Wechsel von S_0 zu S_1 in einem Zeitraum der Größenordnung von 10^{-15} s [BECK 91c, WÖHR 98d]. Dabei ändern sich die Bindungslängen, weshalb konsequent die Minima der Morsekurven bei unterschiedlichen Kernabstand R erscheinen müssen. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von v_0 in einen Schwingungszustand von S_1 ist proportional mit dem Quadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungseigenfunktionen S_{0-v}^2 der beteiligten Schwingungszustände [COND 26, COND 28, FRAN 26]. Dies wird in Abbildung 6 durch den mit gestrichelten Linien gekennzeichnet Bereich verdeutlicht. Bei einem S_1 mit gleicher Lage des Minimums des Potentials ist einzig der 0-0 Übergang zu beobachten. Dies würde eine einzelne Absorptionsbande dieser Substanz ergeben. Solche Übergänge existieren nicht, da die Lichtabsorption, wie bereits erwähnt, immer zu einer Änderung der Bindung und somit zur Änderung von R führen muss.

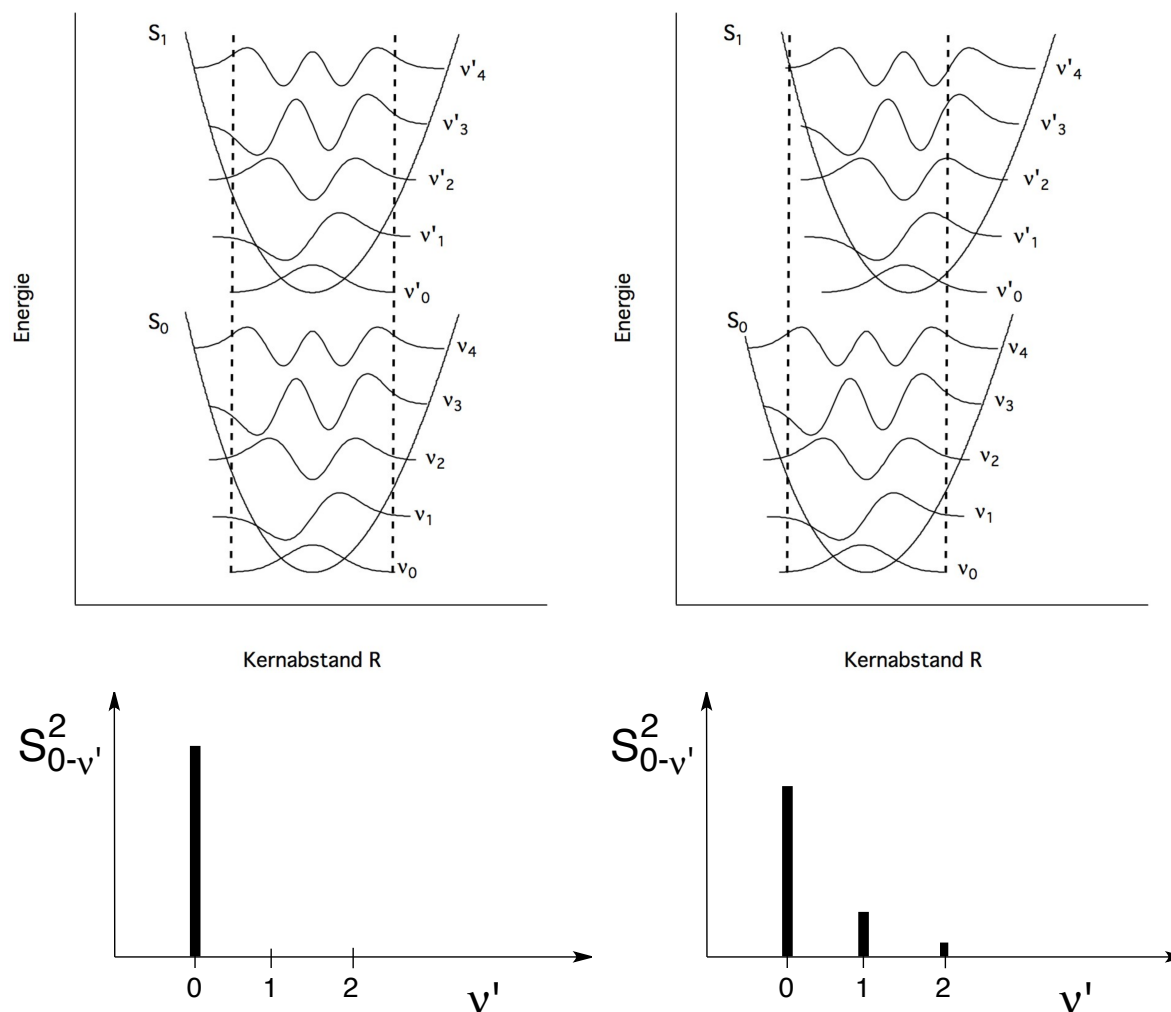


Abbildung 6 Darstellung der Schwingungszustände des Grundzustandes und angeregten mit Angabe der jeweiligen Überlappungsintegrale des Überganges der Elektronen vom Schwingungszustand v_0 in die Schwingungszustände v'_0, v'_1, v'_2 des angeregten Zustandes; **links**: gleicher Kernabstand des Ruhezustands R_0 ; **rechts**: verschobener Kernabstand im angeregten Zustand [MUST 01]

Üblicherweise ist eine Verschiebung des Kernabstandes zwischen dem Grund- und angeregten Zustand zu beobachten [MUST 11], woraus sich eine zunehmende Übergangswahrscheinlichkeit anderer Übergänge ergibt. Das Beispiel in Abbildung 6 rechts mit einem intensiven 0-0 Übergang, einem 0-1 Übergang und einem schwachen 0-2 Übergang stellt eine für Cyanine typische Verteilung von der Intensität der Elektronenanregung dar. Cyanine bestehen aus einer antiauxochromen quaternären Ammoniumgruppe und einer auxochromen¹ Aminogruppe, die über eine Polymethinkette verbunden sind. Diese absorbieren abhängig von der Zahl der konjugierten Doppelbindungen im sichtbaren Bereich. Die Verlängerung der

¹ bathochrome Verschiebung der Absorption durch funktionelle Gruppen, die als Elektronendonator fungieren und die Elektronendichte im konjugierten Doppelbindungssystem erhöhen

Polymethinkette bewirkt eine Verschiebung der Absorption zu höheren Wellenlängen [STUR 93]. Die Absorptionsspektren solcher Übergänge sind durch eine intensive Bande und wegen einer höheren Anregungsenergie der 0-1 und 0-2 Übergänge im kurzwelligen Bereich überlagerte Banden mit absteigender Intensität geprägt [MUST 11, STUR 93, WEST 65]. Ein typisches Absorptionsspektrum im nahen Infrarotbereich eines solchen Heptamethincyanins ist in Abbildung 7 dargestellt. Die mit gestrichelten Linien gezeichneten Funktionen sind dabei die resultierenden Absorptionsspektren der jeweiligen Übergänge. Nach der Elektronenanregung erfolgt ein Übergang aus den höheren Schwingungszuständen in den v'_0 innerhalb von 10^{-12} s über die Schwingungsrelaxation, bei der die Energieabgabe in Form von Erwärmung des umgebenden Lösungsmittels stattfindet [BECK 91c, WÖHR 98d].

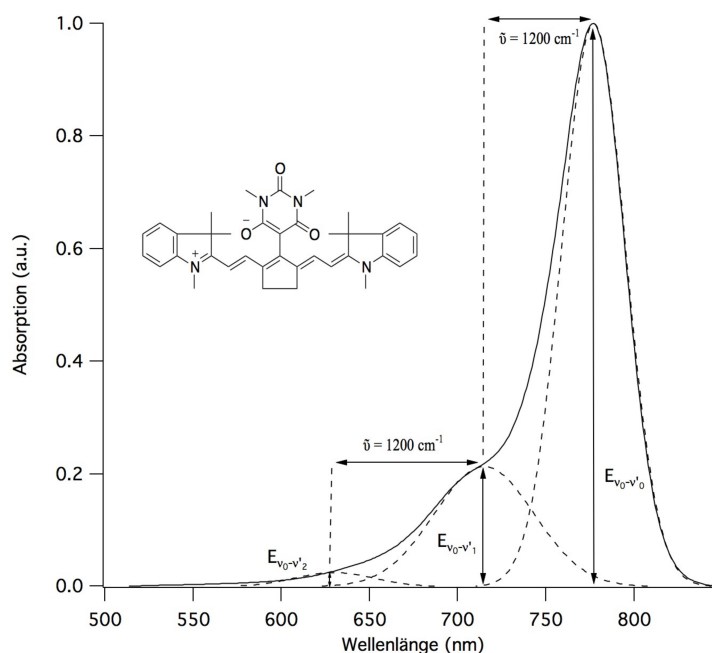


Abbildung 7 Strukturformel und Absorptionsspektrum eines Heptamethincyanins (Hersteller FEW Chemicals S0322 [FEW 16]) in Methanol; (---) Absorptionsbande der Übergänge der von $v_0 \rightarrow v'_0$, $v_0 \rightarrow v'_1$ und $v_0 \rightarrow v'_2$ durch Anpassung des überlagerten Spektrums an eine Gauß'sche Normalverteilung; $\tilde{\nu}$ =Wellenzahl

Physikalische oder chemische Prozesse zur Desaktivierung des angeregten Zustandes erfolgen laut der Regel von Kasha [KASH 50] aus dem v'_0 . Photochemische Reaktionen konkurrieren mit der Desaktivierung des angeregten Zustandes durch Fluoreszenz, Phosphoreszenz und innerer Umwandlung (IC). Der unterste angeregte Schwingungszustand besitzt dabei die längste Lebensdauer, die im Nanosekundenbereich lokalisiert ist. Das Jablonski-Diagramm in Abbildung 8 zeigt die Vorgänge, die zur Desaktivierung in den Zustand S_0 führen. Bei der Fluoreszenz ist ebenso wie bei der Anregung die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum Überlappungsintegral der beteiligten Schwingungszustände. Die Lichtemission ist aufgrund der Stokes'schen Verschiebung stets zur Absorption bathochrom verschoben

[STOK 52], da die Desaktivierung von v'_0 in einen höheren schwingungsangeregten Zustand des Grundzustandes erfolgt. Die Phosphoreszenz ist eine zeitverzögerte Desaktivierung, die mit einer Zustandsänderung durch das sogenannte Intersystem Crossing (ISC) unter Spinumkehr des Elektrons von den angeregten Singulettzustand des Absorbers $^1\text{Sens}^*$ in den Triplettzustand $^3\text{Sens}^*$ verbunden ist [KASH 50]. Bei der inneren Umwandlung koppelt v'_0 mit einem höheren Schwingungszustand von S_0 unter Wärmeabgabe und der Zustand wechselt innerhalb von etwa 10^{-12} s deutlich schneller als die Fluoreszenz oder Phosphoreszenz [WÖHR 98d]. Phosphoreszenz wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Absorbieren nicht beschrieben [SCHM 16a]. Deshalb wird die weitere Diskussion lediglich den Singulettzustand als angeregten Zustand betrachten.

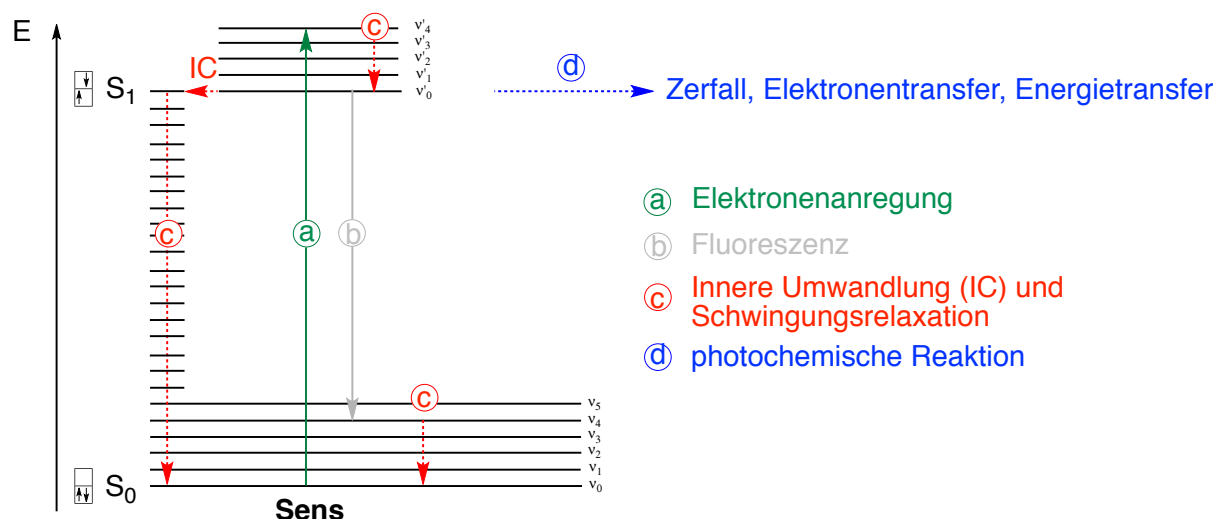


Abbildung 8 Jablonski Diagramm zur Darstellung der Desaktivierung des angeregten Zustandes des **Sens** nach der Elektronenanregung durch Fluoreszenz, Phosphoreszenz, innerer Umwandlung und chemischer Reaktionen aus dem S_1 [JABL 35]; v'_0 repräsentieren die beteiligten Schwingungszustände

Nach der Desaktivierung wird durch Schwingungsrelaxation in den v_0 der Ausgangszustand des **Sens** erreicht. Die Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung ist von dem Energieabstand zwischen S_0 und S_1 abhängig, da bei geringerer Differenz, somit bei höheren Wellenlängen der Absorption, eine höhere Wahrscheinlichkeit der Kopplung von v'_0 mit höheren Schwingungszuständen des S_0 besteht. Die chemischen bimolekularen Prozesse, die aus dem S_1 ablaufen stehen in Konkurrenz zu den photophysikalischen Desaktivierungen wie innere Umwandlung, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Bei einer hohen Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung wird die Reaktionswahrscheinlichkeit der chemischen Reaktivität verringert, da **Sens**^{*} vergleichsweise schnell desaktiviert [WÖHR 98d].

Ein weiterer konkurrierender Prozess ist die nichtstrahlende Desaktivierung durch Ausbildung von Aggregaten der Absorbermoleküle [BALZ 14d, KASH 65, MCRA 58, STRE 10]. Aggregate treten in höher konzentrierten Lösungen des

Absorbers in Form von H-Aggregaten und J-Aggregaten auf und sind durch Änderungen des Absorptionsspektrums der chemischen Verbindung zu beobachten [HERZ 74]. J-Aggregate verschieben die Absorptionsbande bathochrom um etwa 1400 cm^{-1} und H-Aggregate hypsochrom um 1400 cm^{-1} [EMER 67, HERZ 77, WEST 65]. Bei Cyaninen können letztere anhand der Überlagerung einer zum 0-0 Übergang hypsochrom verschobenen Absorptionsbande der Aggregate, die als Dimer, Trimer oder größerer Anzahl von Molekülen vorliegen, beobachtet werden [WEST 65, STRE 10]. Das Absorptionsspektrum der Aggregate kann eindeutig vom Absorptionsspektrum der Monomere der Moleküle unterschieden werden, da dieses folglich nicht mit dem Quadrat der Überlappungsintegralen der Schwingungszuständen des einzelnen Moleküls nach Franck-Condon [MUST 11] beschrieben werden kann.

Als Konsequenz für das untersuchte NIR-Initiatorsystem mit Heptamethincyaninen¹ und Squarainen² als Absorber im NIR-Bereich ist vor allem die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung der inneren Umwandlung und Fluoreszenz zu beachten. **Sens** mit Absorption im höherwelligen NIR-Bereich besitzen in der Regel eine geringere Wahrscheinlichkeit zur Fluoreszenz [RURA 11], weshalb photochemische Prozesse aufgrund der schnelleren Desaktivierung der inneren Umwandlung eine geringere Wahrscheinlichkeit besitzen. Die hohe Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung mittels innerer Umwandlung bietet jedoch die Möglichkeit thermische Prozesse aufgrund der hohen Wärmeabgabe zu induzieren. Als Beispiel ist die Nutzung von NIR-Absorbern zu nennen, dessen Wärmegenerierung durch strahlungslose Desaktivierung nach Anregung mit Lasern im Linienfokus zur Trocknung von wasserlöslichen Druckfarben genutzt wird [BEIE 05, HOYN 09, PITZ 07].

2.1.3 Kinetik der Elektronentransferreaktionen

Der Elektronentransfer zwischen zwei Reaktanden geschieht nach der goldenen Regel von Fermi [FERM 50] über Tunneln der Elektronen mit steigender Wahrscheinlichkeit bei Verkürzung des Abstandes [BALZ 14e, KUSS 16]. Der Prozess des Elektronentransfers ist jedoch langsamer als die Geschwindigkeit des Tunnelns von Elektronen. Gleichung 1 dient zur Berechnung der freien Enthalpie für den Elektronentransfer ΔG_{ET} und damit zur Abschätzung, ob diese aus thermodynamischer

¹ Absorber aus der Gruppe der Polymethine mit einer Aminogruppe und einer Ammoniumgruppe, die über eine Polyenkeite verbunden sind

² Absorber aus der Gruppe der Polymethine mit einer Quadratsäuregruppe

Sicht unter exothermen Bedingungen ($\Delta G_{ET} < 0$) abläuft [FOUA 10, TURR 09a]. Diese ist durch die Faraday'sche Konstante F Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale des Donators E_{Ox} und des Akzeptors E_{Red} sowie den Coloumbterm E_{Coul} bestimmt. E_{Coul} wird durch Gleichung 2 beschrieben und berücksichtigt ionische Wechselwirkungen bei der Annäherung geladener Moleküle.

$$\Delta G_{ET} = F \cdot (E_{Ox} - E_{Red}) + E_{Coul} \quad \text{Gl. 1}$$

$$E_{Coul} = N_A \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right) \quad \text{Gl. 2}$$

e = Elementarladung; ϵ_0 = Permittivität im Vakuum; ϵ = Permittivität des umgebenden Medium; r = Abstand der Teilchen

In polaren Lösungsmitteln mit hoher Permittivität ϵ ist dieser Term meist vernachlässigbar [TURR 09a]. Bei Reaktionen aus dem angeregten Zustand wird zudem noch die Anregungsenergie E_{00} (Gleichung 3 und 4) subtrahiert, da der Transfer wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt nicht aus dem HOMO¹ des **Sens** sondern aus dem energiereicheren SOMO² des angeregten Zustandes erfolgt.

$$\Delta G^0 = F \cdot (E_{Ox} - E_{Red}) + E_{Coul} - E_{00} \quad \text{Gl. 3}$$

$$E_{00} = \frac{h \cdot c_{vak}}{\lambda} \quad \text{Gl. 4}$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum; λ = Wellenlänge der Anregung; c_{vak} = Lichtgeschwindigkeit

ΔG^0 geht als thermodynamische Größe in ΔG^* laut Gleichung 5 ein. Der Zusammenhang zwischen ΔG^* und ΔG^0 wird durch Gleichung 6 ausgedrückt. Letztere steht in einem direkten Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{ET} des Elektronentransfers [REHM 69, REHM 70] und präsentiert die Aktivierungsenergie des Elektronentransfers.

$$k_{ET} = Z \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \quad \text{Gl. 5}$$

$$\Delta G^* = \frac{\lambda_0}{4} \cdot \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda_0} \right)^2 \quad \text{Gl. 6}$$

Z = Präexponentieller Faktor der Übergangswahrscheinlichkeit; k_B = Boltzmannkonstante; T = Temperatur

¹ höchstes besetztes Molekülorbital

² halbbesetztes Molekülorbital

Die Theorie von Marcus befasst sich mit den Einflüssen der inneren Sphäre (z.B. Bindungslängen- und Winkeländerungen) und der äußeren Sphäre (Änderungen des umgebenden Mediums) der Moleküle beim Elektronentransfer. Dieses Modell ist an das Prinzip von Franck-Condon angelehnt und betrachtet alle Änderungen eindimensional in Bezug auf die Reaktionskoordinate [MARC 56, MARC 57a, MARC 57b, MARC 60, MARC 63, MARC 64]. Die Aktivierungsenergie wird mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 und einer Reorganisationsenergie λ_0 nach Gleichung 6 in Beziehung gesetzt. λ_0 stellt die Energie dar, die vereint für alle Änderungen der Parameter der inneren und äußeren Sphäre benötigt wird, um die Reaktanten vom energetischen Minimum zum Kernzustand der Produkte zu überführen. Die Änderungen der inneren Sphäre beschreiben Änderungen von Bindungswinkeln und Bindungslängen während die Änderungen der äußeren Sphäre die Reorganisierung der Solvathülle beschreiben. Die energetischen Größen ΔG^* , ΔG^0 und λ_0 in Abbildung 9 ergeben sich nun aus der Lage der Energiehyperflächen der Edukte E und Produkte P und lässt sich in drei Grenzfälle unterscheiden. Diese Regionen lassen sich auch in der Darstellung der Abhängigkeit von $\ln(k_{ET})$ und $-\Delta G^0$ in Abbildung 10 zeigen.

(I) Die Region bei der λ_0 größer ist als die freie Reaktionsenthalpie und mit zunehmenden $-\Delta G^0$ die Geschwindigkeitskonstante ansteigt.

(II) Der aktivierungslose Elektronentransfer mit $\Delta G^* = 0$ und maximaler Reaktionsgeschwindigkeit bzw. maximalem $\ln(k_{ET})$.

(III) Die invertierte Region bei der k_{ET} aufgrund der freiwerdenden Energie, die im System nicht ausreichend abgeführt werden kann, mit zunehmenden ΔG^0 sinkt [MARC 93, TURR 09b].

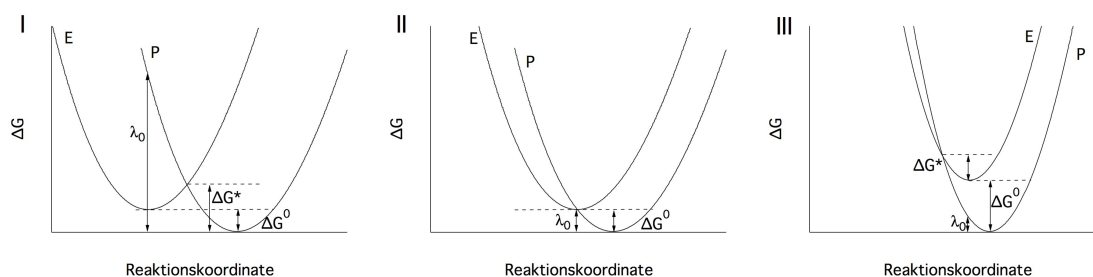


Abbildung 9 Freie Energie ΔG der Reaktanten E und Produkte P und der Umgebung gegen die Reaktionskoordinate nach Marcus mit der freien Enthalpie der Elektronentransferreaktion ΔG^0 , der Aktivierungsenergie ΔG^* und der Reorganisationsenergie λ_0 ; (I) normale Region mit $\lambda_0 > -\Delta G^0$; (II) aktivierungsloser Elektronentransfer mit $\lambda_0 = -\Delta G^0$; (III) invertierte Region mit $\lambda_0 < -\Delta G^0$, nachgezeichnet aus [MARC 93]

Der invertierte Bereich ist nur bei wenigen Elektronentransferreaktionen zu beobachten, da diese Reaktionen in der Regel diffusionskontrolliert sind [TURR 09b]. Abbildung 10 zeigt die drei Bereiche aus der Marcus-Theorie mit der Zunahme von k_{ET} bis zum aktivierungslosen Elektronentransfer in II und anschließender Abnahme von k_{ET} . Dies wird in Gleichung 5 nach Berücksichtigung der Marcus-Theorie und der

Übergangswahrscheinlichkeit der goldenen Regel von Fermi in Gleichung 7 angegeben [BALZ 14e]. Die diffusionskontrollierte Elektronentransferreaktion steigt im gleichen Maße an bis zu einem Punkt ab der die Diffusion zunehmend Einfluss auf k_{ET} hat, die sich im Plateau dem Wert der Diffusionskonstante annähert [TURR 09b].

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_{DA} | \hat{H}^{el} | \psi_{D^+A^-} \rangle \right|^2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi\lambda_0 k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_0)^2}{4\lambda_0 k_B T} \right] \quad \text{Gl. 7}$$

ψ_{DA} , $\psi_{D^+A^-}$ = Wellenfunktionen der Zustände DA und D^+A^- ; \hat{H}^{el} = Hamiltonoperator; \hbar = reduziertes Plank'sches Wirkungsquantum

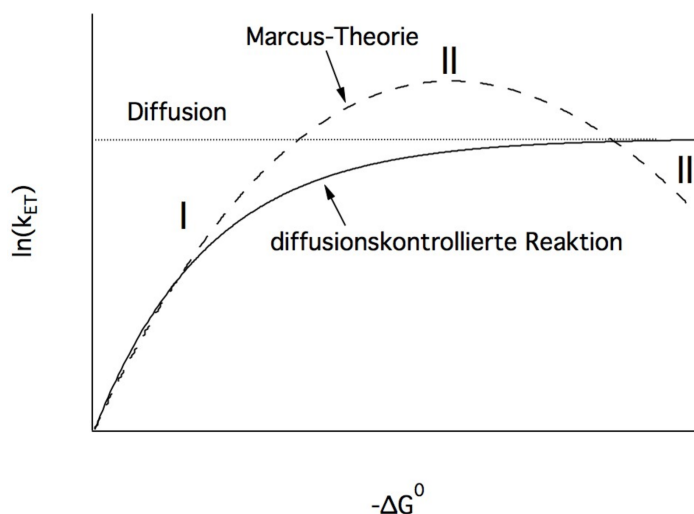


Abbildung 10 Vergleich der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers k_{ET} von der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 aus Modellvorstellung einer diffusionskontrollierten Elektronentransferreaktion mit der Marcus-Theorie in den in **Abbildung 9** beschriebenen Regionen I, II und III [TURR 09b]

Der invertierte Bereich konnte erst einige Jahrzehnte nach Veröffentlichung der Theorie von Marcus durch Unterbindung der Diffusion nachgewiesen werden [CLOS 86, CLOS 88, MILL 84], wobei die Umsetzung über eine kovalente Bindung zwischen Akzeptor und Donator erfolgte. Der Einfluss der Mobilität der Reaktanten im Medium beeinflusst zudem die Annäherung von D^* und A zum Erfolgen des Elektronentransfers. Abbildung 11 zeigt die Bildung der beiden Spezies $D^{+\bullet}$ und $A^{\bullet-}$ nach der Trennung durch Diffusion [BALZ 14e].

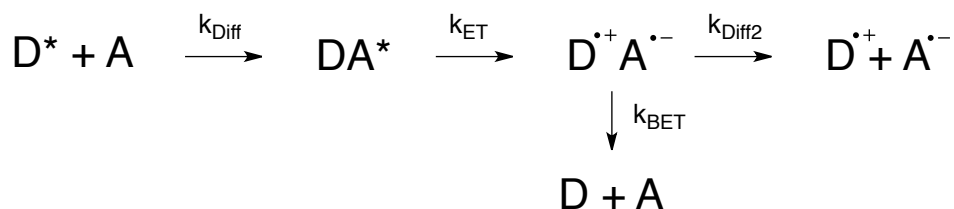


Abbildung 11 Schema der Diffusions- und Elektronentransferprozesse zur Bildung der Reaktionsprodukte $D^{+\bullet}$ und $A^{\bullet-}$; k_{Diff} , k_{Diff2} : Diffusionskonstanten; k_{BET} : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Elektronenrücktransfers

Diese steht in Konkurrenz zum Elektronenrücktransfer [FOUA 12b], der vor allem bei der photochemischen Reaktion mit hoher Wahrscheinlichkeit auftritt, da auch ΔG^0 für den Elektronenrücktransfer aus dem SOMO stark negativ ist (vgl. Abbildung 5).

Weitere Arbeiten behandeln den Einfluss der Lösungsmitteldynamik, die aufgrund der "Reibung"¹ des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Dieser Effekt beruhend auf Relaxationen in der Matrix ist für chemische Reaktionen beschrieben [CHAN 86, HYNE 86]. Untersuchungen von Zusman zeigen diese Zusammenhänge der Kinetik der Elektronentransferreaktionen mit der Permittivität des umgebenden Mediums auf [ZUSM 80, ZUSM 83]. So konnten weitere Arbeiten auch im aktivierungslosen Fall des Elektronentransfers eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch diesen Effekt darlegen [WEAV 90]. Das Verständnis des Elektronentransfermechanismus ist vor allem in Präpolymeren oder Präpolymerschmelzen mit hoher Viskosität wichtig. In diesen Medien steigt zunehmend der Einfluss durch die äußere Sphäre auf den Elektronentransfer und somit auf die Reaktivität der Photopolymerisation mittels der NIR-Initiatorsysteme. Durch die hohe Viskosität bzw. Dynamik der Matrix ist die Mobilität der beteiligten Spezies stark herabgesetzt. Die Effizienz des photoinduzierten Elektronentransfers hängt somit von der Langlebigkeit des angeregten Zustandes oder von Attraktion zwischen den Reaktanden ab, da die Mobilität in den Präpolymeren oder dem wachsenden Polymernetzwerk im Zuge der Polymerisation zunehmend verringert wird.

¹ engl.: solvent friction; beschreibt die Hemmung der Reaktion basierend auf der Verringerung der Beweglichkeit der Reaktanden durch Moleküle des umgebenden Mediums [HYNE 86, WEAV 90]

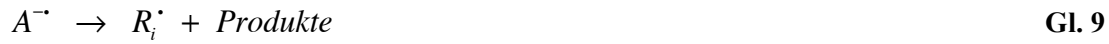
2.2 Anwendungen der Photopolymerisation

Photopolymerisation führt durch Initiierung mit einem lichtempfindlichen Initiator zur Molekülvergrößerung von flüssigen oder zähflüssigen Monomeren, Harzen oder Präpolymeren, welche dabei chemisch verfestigt werden [HOYL 90, PHIL 84, RENF 48]. Dabei werden die Bausteine über eine Kettenreaktion bei Verbindungen mit einer Anzahl von einer funktionellen Gruppe zu linearen Polymerketten oder bei einer größeren Anzahl funktioneller Gruppen zu Polymernetzwerken verknüpft [BERE 93, MONR 93, TIMP 88]. In der Regel werden Polymernetzwerke in der Anwendung als Werkstoff oder Beschichtung genutzt, um abhängig von der Netzwerkdichte verbesserte mechanische Eigenschaften, wie eine hohe Härte und Stoßfestigkeit, oder eine geringere Löslichkeit oder verminderte Quellbarkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln [SPER 06b] oder anderen Medien zu erzielen. Die Photopolymerisation stellt als Aushärteprozess im Bereich der Oberflächenbeschichtung oder zur Herstellung von Kunststoffen und Kompositen aufgrund der schnellen Reaktionsgeschwindigkeit [DECK 02, HOYL 90, MOAD 06] ein sehr effizientes Verfahren dar. Das ermöglicht eine schnellere Weiterverarbeitbarkeit bei Einbindung in Prozessketten. Gegenüber thermisch geführten Prozessen zur Aushärtung entfallen Aufheiz- und Abkühlschritte und hitzeempfindliche Untergründe wie beispielsweise Papier [CAIG 01, FOUA 03, VALI 10] oder Holz [MAUG 06] können unter milderer Bedingungen veredelt werden. Neben diesen Anwendungen ist noch der Einsatz von Photopolymeren als Dentalkomposite zu erwähnen [KLEE 15, STAN 08], der besonders durch diese Technologie erst eine größere Bedeutung gewonnen hat. Die Viskosität kann durch die Einsatzmenge von niedermolekularen Monomeren als Reaktivverdünner ohne Einsatz von Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck (häufig auch Volatile Organic Compounds genannt) reduziert werden [HOYL 90], damit Bedingungen der Applikation des Prozesses erfüllt werden können. Zukünftig wird eine Umstellung vieler Prozesse erwartet, da die genannten Vorteile eine Einsparung der Ressourcen Energie und Zeit sowie geringere Belastung der Umwelt versprechen [EU 09, EU 12].

2.2.1 Die radikalische Photopolymerisation

Die radikalische Polymerisation von ungesättigten Verbindungen startet mit der Initiierung eines Monomeren eines photochemisch gebildeten Radikals R_i^\bullet , welches sich, wie in Gleichung 8 - 10 dargestellt, an das Monomer M addiert und das Primärradikal P_i^\bullet bildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung initiierender

Radikale v_i ist über Gleichung 11 mit der Quantenausbeute der Radikalbildung Φ_{R_i} , dem Radikalbildungsfaktor f , der absorbierten Lichtstrahlung I_{abs} und der optischen Dichte OD gegeben.



$$v_i = \Phi_{R_i} \cdot f \cdot I_{abs} = \Phi_{R_i} \cdot f \cdot (1 - 10^{-OD}) \quad \text{Gl. 11}$$

Nach diesem Schritt erfolgt das Kettenwachstum durch Reaktion des Primärradikals oder von Radikalketten P_n^{\bullet} mit weiteren Monomeren in Gleichung 12 mit einer relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Kettenabbruchreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenwachstums v_w ist in Gleichung 13 mit k_w als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion angegeben und die Reaktion verläuft in der Regel nach pseudo-erster Ordnung, da das Monomer im Überschuss zur Verfügung steht.



$$v_w = k_w \cdot [M] \cdot [P_n^{\bullet}] \quad \text{Gl. 13}$$

k_w : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums; $[M]$: Konzentration des Monomers; $[P_n^{\bullet}]$: Konzentration der Primärradikale; P_{n+1}^{\bullet} : Radikalketten

Diese kann auf chemische Weise durch eine bimolekulare Reaktion zur Disproportionierung oder Rekombination erfolgen [BEVI 89]. Bei Polymerisationen, die in Masse erfolgen, nimmt mit fortschreitendem Polymerisationsgrad die Glasübergangstemperatur T_G des Polymers zu und die Reaktion wird bei höheren Umsätzen durch die Diffusion kontrolliert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt in der Folge bis zu einem Punkt an dem die T_G den Temperaturbereich der Reaktionsbedingungen erreicht ab. Polymerisation bis zu hohen Umsätzen können nach einem Abbruch 2. Ordnung terminiert werden [ANDR 97a, GOOD 97, GOOD 99, TIMP 87, TIMP 91]. Zusätzlich wurde über einen Abbruch nach 1. Ordnung berichtet (Gleichung 14). Das ist ein Prozess, welcher mikroskopisch als ein Ereignis zu verstehen ist, in welchem das Polymerradikal in der gebildeten vernetzten Matrix eingeschlossen ist und nicht mehr zum Aufbau vom Polymer beitragen kann [ANDR 97a, ANDR 97b, ANSE 94, TIMP 87, TIMP 91]. Der bimolekulare Abbruch in Gleichung 15 ergibt sich durch die Reaktion zweier Radikalketten durch Rekombination oder Disproportionierung. Die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen $v_a^{(1)}$ und $v_a^{(2)}$ in Gleichung 16 und 17 ist durch die jeweiligen

Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchreaktion $k_a^{(1)}$ und $k_a^{(2)}$ dargestellt. Üblicherweise laufen abhängig vom Monomer, Polymerisationsgrad und Vernetzungsdichte beide Abbruchreaktionen nebeneinander ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit v_a^{gem} wird durch die Verknüpfung in Gleichung 18 beschrieben [ANDR 97a, ANSE 94, GOOD 97, GOOD 99, JAKU 01].



$$v_a^{(1)} = k_a^{(1)} \cdot [P_n^\bullet] \quad \text{Gl. 16}$$

$$v_a^{(2)} = k_a^{(2)} \cdot [P_n^\bullet]^2 \quad \text{Gl. 17}$$

$$v_a^{gem} = k_a^{(1)} \cdot [P_n^\bullet] + k_a^{(2)} \cdot [P_n^\bullet]^2 \quad \text{Gl. 18}$$

$k_a^{(1)}$: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des monomolekularen Kettenabbruchs; $k_a^{(2)}$: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des bimolekularen Kettenabbruchs; $v_a^{(1)}$: Reaktionsgeschwindigkeit der monomolekularen Abbruchreaktion; $v_a^{(2)}$: Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekularen Abbruchreaktion; v_a^{gem} : Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchreaktion nach gemischter Ordnung

Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation ergibt sich schließlich mit der Annahme in Gleichung 19, dass alle gebildeten Radikale durch Abbruchreaktion aufgebraucht werden, je nach Vorliegen eines Abbruchs nach 1. und 2. Ordnung durch Gleichung 20 bzw. 21. Die radikalische Polymerisationsreaktion verläuft exotherm, weshalb sich kalorische Methoden zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit eignen [ANDR 01, TIMP 88, TIMP 89, TRYS 79] und die gebildete Reaktionswärme zum Umsatz an Monomer proportional ist. Die molare exotherme Polymerisationswärme ist für zahlreiche Monomere tabelliert [TRYS 79].

$$v_i = v_a \quad \text{Gl. 19}$$

$$v_{Br}^{(1)} = v_w = k_w \cdot [M] \cdot [P_n^\bullet] = \frac{k_w}{k_a^{(1)}} \cdot v_i \cdot [M] \quad \text{Gl. 20}$$

$$v_{Br}^{(2)} = v_w = \frac{k_w}{\sqrt{k_a^{(2)}}} \cdot \sqrt{v_i} \cdot [M] \quad \text{Gl. 21}$$

Die radikalische Polymerisation wird durch Sauerstoff inhibiert. Dabei reagieren Radikale mit Sauerstoff aus der Luft zu Verbindungen, bei denen das Radikal am Sauerstoffatom lokalisiert ist und nicht mit weiteren Monomeren eine Polymerisationsreaktion eingehen kann [LALE 15, LIGO 14, SCHU 55].

Aufgrund von Diffusion des Luftsauerstoffs in die Monomerschicht wird die Polymerisationsrate und der Umsatz vor allem in der Grenzschicht zur Atmosphäre reduziert [BISW 09, FENG 09, FOUA 12b, OBRI 06].

Technische Möglichkeiten zur Umgehung dieser Problematik sind eine Abgrenzung der Monomer- bzw. Harzoberfläche zur Luft durch Inertgase wie Stickstoff, Argon und Kohlenstoffdioxid [CRIV 99, STUD 03] oder den Auftrag von Paraffinschichten, welche die Diffusion des Sauerstoffes in den Film reduzieren [FOUA 12b]. Die Polymerisation an Luftatmosphäre kann nur unter der Bedingung einer hohen Bildungsrate von Radikalen ablaufen, weshalb die Geschwindigkeit der Radikalbildung in diesem Fall deutlich höher sein muss als der Diffusionsprozess des Sauerstoffs aus der Umgebung in die Filmschicht, um den Reaktionsabbruch durch eine größere Anzahl gebildeter Primärradikale im Vergleich zu nachgelieferten Sauerstoffmolekülen zu vermeiden. Auch durch Erhöhung der Bestrahlungsintensität ist somit die vollständige Sauerstoffinhibierung der Polymerisation über eine höhere Bildungsrate der Primärradikale zu verhindern [LALE 15].

Die Reaktionen von Oniumverbindungen und Triazinderivaten zur Bildung von Radikalen wurden bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Die Bildung der Arylradikale von Diaryliodoniumkationen und Radikale, die durch Abspaltung von Chloratomen von Triazinderivaten erhalten werden [POHL 97], kann durch Elektronentransferreaktionen mit Absorbern sensibilisiert werden (vgl. Abbildung 2 und 5 in Kapitel 2.1.1) [KABA 10, KABA 11, KARA 05, HATA 00]. Heptamethincyanine mit Absorption im nahen Infrarotbereich sind aufgrund ihrer Oxidationspotentiale in der Lage, den Elektronentransfer zu den Iodoniumsalzen und Triazinderivaten zu sensibilisieren [MAED 11, NAKA 01]. Diese Initiatorsysteme wurden ursprünglich für die Anwendung zur Herstellung von Druckplatten entwickelt [BAUM 15a, IWAI 07, KUNI 14a, SIMP 09, STRE 14]. Nur wenige Veröffentlichungen befassen sich mit dem Einsatz dieser Initiatorsysteme im Bereich der Beschichtungstechnologie [BÜSC 07, BRÖM 12]. Die NIR-initiierte Photopolymerisation hat ihren Ursprung in der grafischen Industrie [BAUM 15a, BAUM 15b]. Die digitale Bebilderung von Druckplatten erfolgt seit mehr als 15 Jahren nach der CtP (angelsächsisch: Computer to Plate) Technologie, wobei photonische Ereignisse eine wesentliche Rolle im Prozess der Radikalbildung spielen [STRE 14]. Deshalb ist es logisch, dass viele Referenzen zu dieser Problematik der Patentliteratur zugeordnet werden, da diese Aufgabenstellung in der Industrie geboren wurde. Neben anderen Patentinhabern teilen sich prinzipiell die drei Marktführer Agfa, FUJI und Kodak die Patentveröffentlichungen [FUKU 08, HALE 95, IWAI 07, IWAI 11], wobei in den letzten Jahren neben der CtP-Technologie die Entwicklung anderer Märkte zu einem beträchtlichen Anwachs der Patentlandschaft beitragen [BÜSC 07, SCHL 14]. NIR-Photopolymerisation wird in der Literatur auch oft über

simultane Zweiphotonenabsorption initiiert [STRE 07]. Dieser Prozess hat sich aus praktischer Sicht in der Materialwissenschaft zur Anfertigung von 3D-Prototypen bewährt (Stereolithographie [HULL 86, NECK 93, NECK 95b]), welche im Maschinenbau oder auch in der Medizintechnik zur Herstellung von Implantaten benötigt werden. Eine Auswertung der Literatur ergab, dass Polymethine oder auch Cyanine als Sensibilisatoren die häufigste Verwendung fanden, obwohl auch andere Absorber möglich sind [STRE 15b]. Impulse zu Grundlagenuntersuchungen haben Arbeiten unter anderen von Urano gegeben, der als Industriechemiker neben zahlreichen Patenten auch Beiträge zur Grundlagenforschung leistete [HATA 00, KARA 05, ZHAN 01, URAN 97].

Die Radikalbildung über einen Elektronentransfer erfolgt dabei aus dem Singulettzustand des Sensibilisators, dem Heptamethincyanin, wie auch schon in den Abbildungen 2 und 5 in Kapitel 2.2.1 verdeutlicht wird [HATA 00]. Die Löslichkeit bzw. streng genommen die Solvation, also Trennung möglicher Ionenpaare der kationischen Cyanine und Diaryliodoniumverbindungen, in den Monomeren und Präpolymeren beeinflusst die Effizienz des Initiatorsystems [BRÖM 15]. Eine Annäherung der beiden Reaktanden des Elektronentransfers ist lediglich möglich, wenn die Spezies in der Lösung homogen verteilt sind und nicht unter Beteiligung der Anionen des Iodoniumsalzes oder Heptamethincyanins gehindert ist. Diese ist vom Anion des **Sens** und Initiators und dessen Dissoziation abhängig [BRÖM 15, STUR 93]. Zudem kann der **Sens** oder Initiator durch Anionen des jeweiligen Reaktionspartners durch Anionenaustausch aus der Lösung ausgefällt werden [SIMP 11]. Das ist unerwünscht, da dadurch die Empfindlichkeit des Gesamtsystems reduziert wird.

Diaryliodoniumkationen und Triazinderivate können auch durch thermischen Zerfall initiiierende Radikale bilden [MIJS 77, SUND 91]. Dabei ist bei den Iodoniumsalzen bekannt, dass die Initiierungstemperatur durch Reduktionsmittel herabgesetzt werden kann [CRIV 83], wobei jedoch der Mechanismus der Radikalbildung nicht ausreichend geklärt ist. Eine Elektronentransferreaktion aus dem angeregten Zustand ist nicht vorstellbar, da die zu überwindende Temperaturdifferenz bei entsprechender Berechnung mit der Boltzmann-Verteilung in Gleichung 22 deutlich höher ist.

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Gl. 22

N_1 =Besetzungszahl des angeregten Zustandes; N_0 =Besetzungszahl des Grundzustandes;
 ΔE =Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und angeregten Zustand

Eine Beispielrechnung mit der Anregungsenergie der Wellenlänge von 790 nm zeigt bei Raumtemperatur (273 K) mit einem Verhältnis von N_1 zu N_0 von Null einen unbesetzten angeregten Zustand. Eine Besetzung von lediglich 1% im angeregten Zustand N_1 wird erst bei Temperaturen $> 4 \cdot 10^5$ K erhalten. Die thermische Initiierung kann von Bedeutung sein, wenn durch Lichtanregung mit hohen Intensitäten eine ausreichende Wärmeabgabe zur Temperaturerhöhung in der Monomerschicht erfolgt. Das kann durch strahlungslose Desaktivierung des Sensibilisators erfolgen (vgl. Abbildung 8).

2.2.2 Die kationische Photopolymerisation von Heterocyclen

Die kationische Polymerisation von Heterocyclen wie cyclischen Ethern, Lactonen, Aziridinen und Thiiranen wurde in der Literatur beschrieben [KRIC 87]. Die kationische Polymerisation von Heterocyclen verläuft ebenfalls über eine Kettenwachstumsreaktion gleicher Monomereinheiten nach Reaktion mit Protonen, Carbeniumionen, bzw. Ammoniumionen [GOET 89]. Die Reaktion ist im Vergleich zur radikalischen Polymerisation nicht durch Sauerstoff inhibiert [FOUA 12c] und es erfolgen keine Kettenabbruchreaktionen, weshalb diese als "lebende Polymerisation" bezeichnet wird [DECK 90a, GOET 81, PENC 07]. Bei Anwendungen der Photopolymerisation ist es somit möglich, eine Reaktion in Teilbereichen von Monomerschichten zu initiieren, die keiner direkten Bestrahlung ausgesetzt sind [HOPP 10]. In der Regel läuft die Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zur radikalischen Polymerisation langsamer ab [DECK 90b, FOUA 12c]. Die Reaktivität der Polymerisation ist unter anderem von der Ringspannung des Heterocyclus abhängig, weshalb die Reaktivität mit zunehmender Anzahl der Atome im Ring abnimmt [GOET 89].

Die Polymerisation von den in Abbildung 12 zeigt das Kettenwachstum nach der Initiierung durch das Kation. Die Wachstumsreaktion verläuft über die bei der Ringöffnung entstehenden Carbeniumionen. Diese Polymerisation wird durch nucleophile Verbindungen, also auch durch Feuchtigkeit aus der Umgebung, inhibiert bzw. abgebrochen.

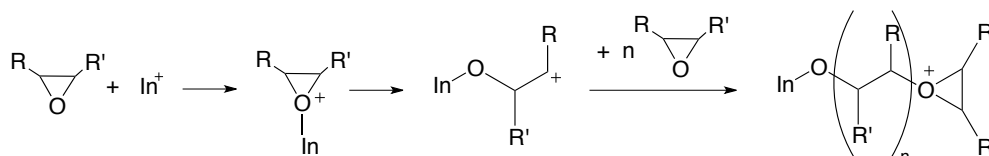


Abbildung 12 Mechanismus der kationischen Polymerisation von Epoxiden mit Kettenwachstumsreaktion über das Carbeniumion [GOET 89]

Die Photopolymerisation von Epoxiden, Epoxidharzen oder bicyclischen Epoxiden und Sensibilisatoren wurde in diversen Veröffentlichungen beschrieben [CRIV 99, FOUA 12e, SANG 14, YAGC 10, XIAO 13a, XIAO 13b]. Die Effizienz des Initiators ist vor allem durch das Anion des Iodoniumsalzes abhängig. Das Anion muss dabei eine geringe Nucleophilie besitzen, um das Kettenwachstum der kationischen Polymerisation nicht signifikant zu beeinflussen. Iodoniumsalze mit dem Anion Tetrakis(pentafluorophenyl)borat $\mathbf{B(PhF_5)_4^-}$ zeigen beispielsweise durch die geringe Koordination eine höhere Reaktivität [CAST 96, MARU 99, TOBA 99]. Dieses Anion besitzt eine geringere Nucleophilie. Hexafluorophosphatanionen ($\mathbf{PF_6^-}$) sind hingegen als kritisch zu bewerten, da diese HF unter bestimmten Bedingungen abspalten können. Untersuchungen zur Bildung von Kationen mittels Iodoniumsalzen als Initiator und Heptamethincyaninen als **Sens** sind nur in wenigen Veröffentlichungen erwähnt [KUNI 14a].

Die Polymerisation von Aziridinen, dargestellt in Abbildung 13, werden nicht durch nucleophile Verbindungen wie H_2O inhibiert [GOET 89], da die Wachstumsreaktion in diesem Fall über das Ammoniumion verläuft. Die Reaktivität der Polymerisation ist durch die sterische Hinderung abhängig von den Substituenten am Heterocyclen beeinflusst [GOET 85]. Aziridine werden in technischen Prozessen zur Herstellung von Beschichtungen und Kunststoffen seltener eingesetzt.

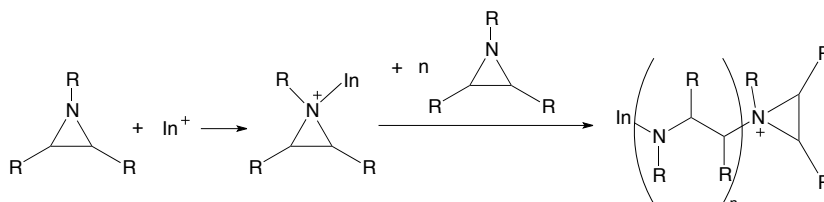


Abbildung 13 Mechanismus der kationischen Polymerisation und der Wachstumsreaktion über das Aziridiniumion [MUNI 81]

Eine praktische Anwendung ist der Einsatz als Präpolymer für Dentalkomposite [RHEI 93], bei der sich die Unempfindlichkeit gegenüber Feuchte als Vorteil erweist. Die kationische Polymerisation mit Sensibilisatoren und Diaryliodoniumsalzen als Initiator ist bisher noch nicht beschrieben worden. Die Polymerisationsenthalpie der kationischen Polymerisation ist aufgrund der hohen Ringspannung der Heterocyclen exotherm. Demzufolge ist der Wert der Enthalpie der Polymerisation von der Ringspannung abhängig [GOET 89].

2.2.3 UV-härtende Pulverbeschichtungssysteme

Pulverlackharze basieren auf Präpolymeren, die bei Raumtemperatur mit möglichen Zusatzstoffen zum Pulver vermahlen als Feststoff vorliegen. Arbeitsweisen zur Applikation des Pulvers auf die Oberfläche des Werkstückes sind Sprühen des Pulvers

mit Luftströmungen sowie Aufwirbeln und Fluidisieren des Pulvers mit Luft in einem Wirbelbett. Der Beschichtungsstoff haftet an der Oberfläche entweder durch eine elektrostatische Aufladung des Pulvers während des Versprühens oder durch Aufheizen des Werkstückes und Sintern der Harze an der heißen Oberfläche des Substrats [BROC 12]. In vielen Fällen findet beim Aufheizen des Präpolymers neben dem Schmelzen noch das thermisch-induzierte Vernetzen des Präpolymers zu einem Polymernetzwerk statt. Dabei wird das Werkstück mit der pulverigen Beschichtung in einem Ofenheizprozess über eine Dauer von mindestens 10 Minuten bei Temperaturen zwischen 140°C bis 190°C aufgeheizt. Die Filmbildung durch Fließen und Spreiten der Präpolymerschmelze auf dem Substrat ist von der Viskosität abhängig [HÄRT 12]. Abbildung 14 zeigt, dass die Viskosität zunächst sinkt und bei weiterer Temperaturzunahme über die Verweilzeit im Ofenraum des geschmolzenen Pulvers ein Minimum erreicht wird [SCHU 08].

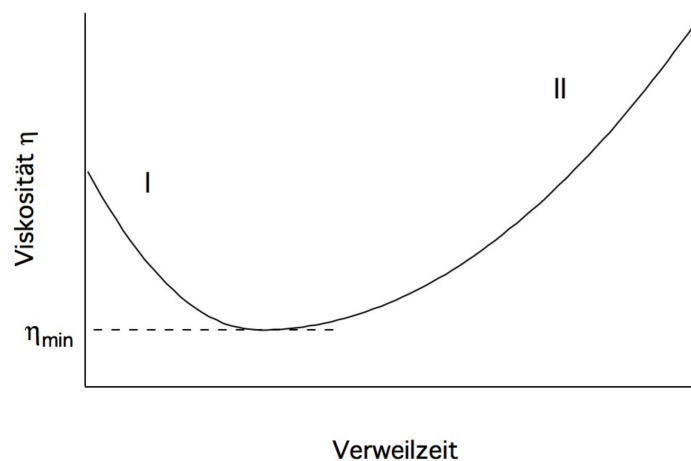


Abbildung 14 Modellhafter Viskositätsverlauf während der Verweilzeit im Ofenraum zum Aufheizens des pulverförmigen, festen Präpolymers auf dem Substrat; (I) Schmelzen und temperaturbedingte Verringerung der Viskosität; (II) Beginnende Vernetzungsreaktion ab der Initiierungstemperatur beim Viskositätsminimum η_{\min} [SCHU 08]

Beim Erreichen der Initiierungstemperatur der Vernetzungsreaktion steigt die Viskosität der Schmelze aufgrund der Ausbildung des Polymernetzwerkes. Die Benetzung des Substrats und das Verlaufen zu einem ebenen Film ist somit von der Viskosität im Minimum abhängig [HÄRT 12, ORCH 62]. Das Substrat ist durch die hohen Temperaturen zur Vernetzung des Präpolymers auf hitzeunempfindliche Materialien beschränkt. Pulverlacke, die durch Photopolymerisation vernetzt werden, erlauben eine Verminderung der eingebrachten Wärmeenergie, da diese lediglich zum Schmelzen und Verfilmen der Pulverbeschichtung benötigt wird. In der Regel ist der Prozess in zwei Stufen geteilt, wobei in der ersten Stufe meist mit IR-Strahlung über einen Zeitraum von wenigen Minuten das Präpolymer schmilzt und in der zweiten Stufe durch UV-Strahlung die Vernetzung des Präpolymers erreicht wird [ATTE 06, BILL 98a, BILL 98b, DALY 04, MOEN 05].

Die Untersuchung der Reaktivität der Photopolymerisation dieser Präpolymeren erfolgt in der Schmelze bei Temperaturen zwischen 90°C bis 120 °C durch zeitabhängige Messungen der exothermen Wärmemenge der Polymerisation mittels kalorischer Messungen (englisch: Photo differential scanning calorimetry; Photo-DSC) [CAST 07, WENN 02] oder zeitabhängige Messungen des Umsatzes mittels IR-Spektroskopie [CAST 07, DIAS 00, MAUR 12]. Die Vernetzung von Pulverbeschichtungen mittels NIR-Strahlung ist in der Literatur lediglich zur thermisch-induzierten Vernetzungsreaktion von Präpolymeren beschrieben. Wenige Quellen geben Anmerkungen zum Einsatz von NIR-Initiatoren zur Photopolymerisation von Pulverlackbeschichtungen [BÜSC 07]. Die Nutzung von Diodenlasern mit Emission im NIR als Wärmequelle zur Filmbildung und Vernetzung der Präpolymere bietet die Möglichkeit der Herstellung von Pulverbeschichtungen in Zeiträumen weniger Sekunden. Die Defokussierung des Laserspots ist vorteilhaft, um ein Verbrennen der Pulverpartikel und eine ungenügende Wärmeverteilung zu verhindern [SIMO 01]. Die Innovation in der Verwendung von NIR-Lasern in Kombination mit Einarbeitung des NIR-Initiatorsystems besteht darin, dass neben der Photopolymerisation zur Vernetzung des Präpolymers der Energieeintrag zusätzlich zum Schmelzen des Pulvers und somit zur Filmbildung über Spreiten auf dem Substrat führt. Das würde im Fall der UV-Pulverlacke den Schmelzofen und bei thermischen Pulverlacksystemen die Substitution großer Ofenstraßen ermöglichen, was mit einer drastischen Energieeinsparung verbunden wäre. Bisher wurde angenommen, dass eine lange Verweilzeit im Ofen erforderlich ist, um einen optimalen Verlauf auf dem Substrat zu gewährleisten.

2.2.4 Anwendung der NIR Initiatorsysteme in der Computer-to-Plate Technologie

Computer-to-Plate (CtP) ist ein Prozess zur Herstellung einer Druckerplatte für beispielsweise den Papier-, Folien- und Metalldruck vom digitalen Bild durch maskenlose Laserbelichtung [BAUM 15b]. Das Abbild kann als positives oder negatives Abbild durch Ablösen der lichtempfindlichen Schicht beim Prozessieren der Druckplatte nach der Bestrahlung erhalten werden. Beim negativen Abbild in Abbildung 15 verbleibt nach dem Belichten und Prozessieren der Druckplatte eine unlösliche Schicht im Bildbereich auf dem Aluminiumsubstrat. Diese farbtragenden Bereiche sind hydrophob und nehmen die Druckfarbe an, während an den verbleibenden hydrophilen Bereichen des Aluminiumoxids an der Oberfläche des

Substrats das Feuchtmittel haftet. Das Druckbild wird über mehrere Walzen auf den zu bedruckenden Stoff übertragen [BAUM 15a, BAUM 15b, STRE 14]. Die Farbannahme erfolgt über das Polymer auf der Druckplatte (Abbildung 15).

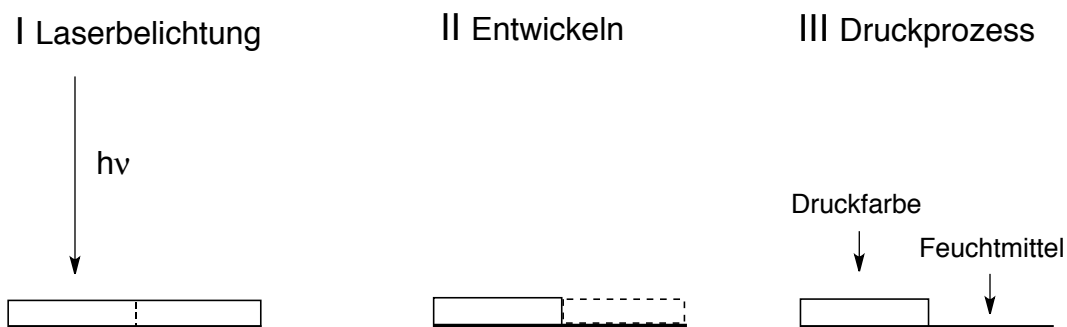


Abbildung 15 Schematischer Ablauf des CtP- und Druckprozesses von der Belichtung und Entwicklung des Druckbildes auf der positiv-Druckerplatte und dem anschließenden Auftrag der Druckfarbe [BAUM 15b]

Die Laserbelichtung initiiert im Schichtaufbau eine Polymerisation oder andere Vernetzungsreaktionen zur Herstellung der unlöslichen druckenden Bildbereiche [BAUM 15a, BAUM 15b, KUNI 14a]. Die CtP-Technologie ist eine der ersten Anwendungen für photosensibilisierte Polymerisation mit Heptamethincyaninen als **Sens** und Oniumverbindungen oder Triazinderivaten als Initiatoren. Dabei sind in der Regel radikalisch polymerisierende Systeme beschrieben worden [IWAI 07, KUNI 14b, SIMP 09, SIMP 11, STRE 14]. Weiterhin wird mit der Generierung von Kationen beispielsweise die katalytische Vernetzungsreaktion von Resolen in Abbildung 16 initiiert [HALE 94, KUNI 14a, STRE 14]. Die Kationen werden durch Thermolyse eines Diazonium generiert, in dessen Anwendung Wärme durch nichtstrahlende Desaktivierung vom **Sens** erzeugt wird.

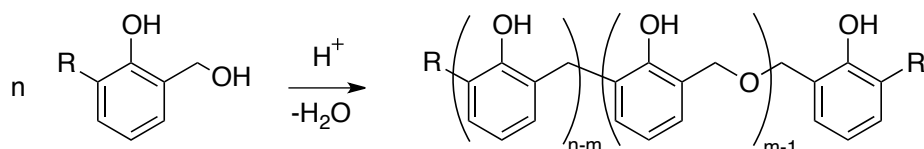


Abbildung 16 Vernetzungsreaktionen von Resolen durch Katalyse mit Brönstedsäuren [WEGL 87]

Die Vernetzungsreaktion wird dabei mit Diodenlasern im NIR-Bereich initiiert. Der Prozess der digitalen Bebilderung mit dem Laser ist in Abbildung 17 dargestellt. Über spezielle Modulation wird durch Ein-/ und Ausschalten des Laserstrahls die Information auf die Druckplatte über Initiierung der Polymerisation an der bestrahlten Stelle übertragen.

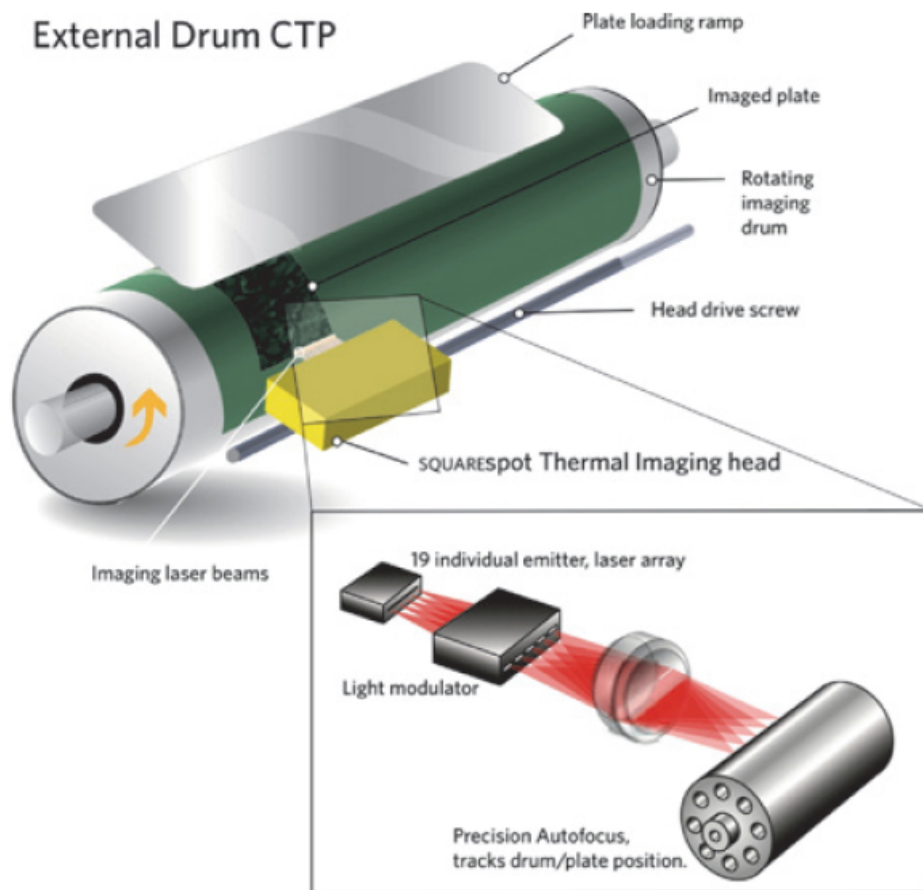


Abbildung 17 Prozess zur Herstellung von Druckplatten mittels Bestrahlung und Polymerisierung im farbgebenden Bereich nach [STRE 14]

Das Bild entsteht durch die Übertragung der Informationen auf den gesamten Bereich der rotierenden Druckerplatte, wobei sich der Laserkopf kontinuierlich bewegt. Die Reaktion wird dabei photonisch und durch die Generierung von Wärmeenergie thermisch gestartet [BAUM 15b, STRE 14, SCHM 16c]. Die nicht bestrahlten Bereiche werden anschließend beim Entwickeln durch Lösen von der Druckerplatte entfernt. Die Belichtung einer 1 m^2 großen Druckplatte muss unter praktischen Bedingungen in etwa innerhalb von einer Minute abgeschlossen sein. Das bedeutet bei einer Pixelgröße von $20\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$ eine Belichtungszeit von einigen Mikrosekunden pro Pixel.

2.2.5 Laserlichtquellen zur Bestrahlung von zweidimensionalen Oberflächen

Laserlichtquellen zur Photopolymerisation von Monomeren oder Präpolymeren besitzen den Vorteil der selektiven Anregung des Photoinitiatorsystems. Im Vergleich zu Lichtquellen mit breitbandiger Emission wird verhindert, dass ein großer Anteil der Strahlungsemission außerhalb des Absorptionsbereiches des Initiatorsystems ungenutzt bleibt. Laserlichtquellen werden aufgrund der Emission einer einzelnen

Wellenlänge zur exakten Bestimmung von Quantenausbeuten der Photoreaktion eingesetzt [AKIH 01, DECK 90a, DECK 89, DECK 97, FOUA 89, HATA 00, URAN 98, XIAO 13b]. Die Quantenausbeuten liegen für die Radikalbildung von UV-Initiatoren zum Beispiel für Benzoinderivate bei 0,1 [ESEN 13], für α -Hydroxyketone bis zu 0,67 oder für sensibilisierte Systeme bei einem Anthracen/Iodoniumsalz-Initiator bei 0,1. Bei der kationischen Polymerisation mit sensibilisierten Initiatoren mit Iodoniumsalzen wurden Quantenausbeuten für Decahydroacridindion-Farbstoffe zwischen 0,02 bis 0,23 und für Quinolin-benzothiazin-Farbstoffe zwischen 0,048 bis 0,356 ermittelt, wobei das entstehende Proton mit pH-Indikatoren quantifiziert wurde.

Typische Laser mit einer Emissionswellenlänge im NIR sind Diodenlaser, die bereits im Bereich der Materialbearbeitung eingesetzt werden [BACH 03, BAO 13, KANS 14] und auch wegen der spezifischen Anregung eines Absorbers Vorteile als Bestrahlungsquelle für die NIR-Photopolymerisation zur Aushärtung von Beschichtungen versprechen. Parameter für die Effektivität der Laserstrahlung als Arbeitsmittel sind dabei die Fluenz, welche die mit der Strahlung eingebrachte Energie auf eine Flächeneinheit über die Verweilzeit angibt, und die Streckenenergie, welche den Energieeintrag auf einer Länge, beispielsweise einer Schweißnaht beim Laserschweißen [MACK 05], über die Verweilzeit, die sich aus der Vorschubgeschwindigkeit des Laserstrahls ergibt, darstellt.

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben eignen sich Diodenlaser für die Bebilderung von Druckplatten, da eine Strahlformung des Laserlichts einer hohen Auflösung der bebilderten Druckplatte genügt. Das ist eine Auflösung von $\geq 10 \mu\text{m}$ [BAUM 15a], wobei die Auflösung des Auges bei einem Objektabstand von etwa 50 cm bei $\geq 50 \mu\text{m}$ liegt [OGLE 51]. Die Strahlqualität ist ein Maß für die Fokussierbarkeit der Laserstrahlung und hängt von der Divergenz und der Länge der Strahlung für die Austrittsrichtungen, den sogenannten slow und fast axis, ab, wobei das Strahlparameterprodukt durch Multiplikation dieser beiden Werte ein Maß hierfür ist [BACH 03]. Bei Diodenlaser unterscheidet sich das Strahlparameterprodukt wegen der Bauweise zwischen der slow und fast axis, was bei Erhöhung der Leistung des Diodenlasers eine erhebliche Rolle spielt [BACH 03]. Damit eine Oberflächenschicht jedoch mit einem homogenen Profil der Strahlungsintensität bestrahlt werden kann, muss die ellipsenförmige Form des Laserstrahls moduliert werden. Das Scannen der zweidimensionalen Oberfläche mit der Laserlichtquelle in zwei Richtungen in Abbildung 18 links bietet eine Möglichkeit, die technisch auf eine einfache Weise zu realisieren ist.

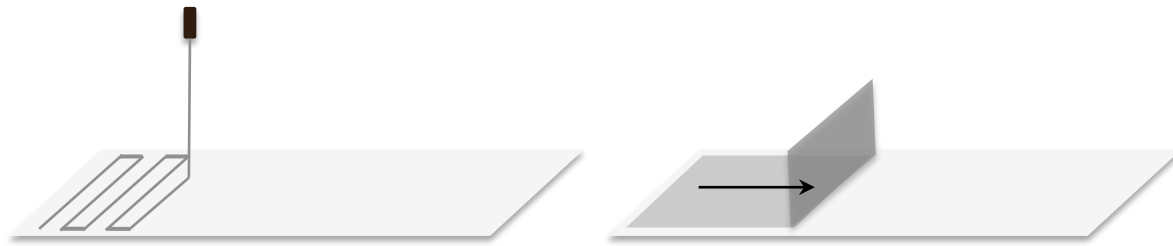


Abbildung 18 Scanprofile von Laserlichtquellen zur Bestrahlung von 2-dimensionalen Objekten; **links**: x,y-Modulation der punktförmigen Laserlichtquelle; **rechts**: Linienfokus der Laserstrahlung

Eine weitere Möglichkeit der Strahlformung der Laserlichtquelle zu einem Linienfokus verspricht eine höhere Scangeschwindigkeit der Oberfläche. Durch ein homogenes Intensitätsprofil der Laserstrahlung kann somit eine Oberfläche durch Steuerung von Scangeschwindigkeit des Linienfokus oder der Leistung des Lasers in kürzerer Zeit bestrahlt werden [BEIE 11, FORB 08, NEUK 11, WOOD 06]. Das Intensitätsprofil der Laserstrahlung im Linienfokus hängt dabei von dem unterschiedlichen Strahlparameterprodukt der slow und fast axis ab. In der fast axis ist das Profil eine Gaußverteilung und in der slow axis ein Top-Hat-Profil [FORB 08, WOOD 09], weshalb die Bewegung des zu bestrahlenden Objektes bzw. des Lasertrahls in dieser Richtung erfolgt. Ein Anwendungsbeispiel für Laserstrahlung im NIR-Bereich ist die Trocknung von Druckfarbe auf Papierbögen [BEIE 05, HOYN 09, PITZ 07]. Durch eingearbeitete NIR-Absorber werden in der Beschichtung lokal hohe Temperaturen erzeugt, so dass Wasser ohne ein Verbrennen des Papieruntergrundes verdampft.

2.2.6 Integration von Partikeln in Anwendungen der Photopolymerisation

Das Einbringen von Partikeln in Oberflächenbeschichtungen bringt neben den dekorativen Effekt durch die Farbgebung von Pigmenten zudem die Möglichkeit der Erzielung funktioneller Eigenschaften einer Beschichtung. Somit können mechanische Eigenschaften der Beschichtung wie Zugfestigkeit, Haftfestigkeit und Schlagfestigkeit [HART 05, LI 09, NG 99, WETZ 03] verbessert, das Rheologieverhalten [GROT 12] des Monomer-/Präpolymergemisches beeinflusst oder Eigenschaften wie Korrosionsschutz [KRAF 13, LIU 98, OETE 77] und antimikrobielle Wirkung [CHER 13, LI 09, NAR 11] erhalten werden. Während Pigmente und Füllstoffe in der Regel aufgrund einer hohen Teilchengröße, Brechungsindex und Packungsdichte eine hohe optische Dichte aufweisen, sind Beschichtungen mit nanoskaligen Partikeln meist opaque. Für Nanopartikel mit einem Partikelradius $r_{\text{Part}} \ll \lambda$ tritt Rayleigh-Streuung auf, wobei die Streulichtintensität proportional zu r_{Part}^6 ist [MIE 08]. Die Photopolymerisation von pigmentierten Beschichtungen hoher

Schichtdicke ist meist problematisch, da die Partikel das Licht selektiv absorbieren oder streuen. Das wellenlängenabhängige Streu- und Absorptionsverhalten der Beschichtung kann mit dem Ansatz von Kubelka-Munk beschrieben werden [KUBE 31]. Bei der Photopolymerisation ergibt sich bei Bestrahlung der pigmentierten Beschichtung ein Gradient des Monomerumsatzes abhängig von der Schichtdicke [AZAN 07, FOUA 12e, FOUA 12f]. Eine Verschiebung der Absorption des Initiatorsystems dient einer Verhinderung dieses Problems. Die Überlagerung der Absorptionsbanden von Pigmenten und Photoinitiator und somit eine konkurrierende Absorption wird so vermeiden [DECK 02, JUNG 98, MIRS 10, SANG 05, SHUK 04]. Die Reaktivität der Photopolymerisation von Beschichtungen mit Nanopartikeln ist üblicherweise weniger vermindert im Vergleich zu Beschichtung mit mikroskaligen Pigmenten und Füllstoffen. Der Grund ist eine vergleichsweise geringere Lichtstreuung [CRIV 97, KORT 08, SANG 08]. Bei Nanopartikeln mit konkurrierender Absorption zum Initiatorsystems treten jedoch eine Verringerung der Reaktivität und eine beschränkte Verfestigung von Beschichtungen mit hoher Schichtdicke auf [HOPP 10]. Die Anwendung der lebenden Polymerisation kann in diesen Fällen auch hohe Schichtdicken effizient mit Licht polymerisieren, da durch Diffusion des aktiven Kettenendes eine Polymerisation in nicht bestrahlte Regionen eine Polymerisation initiiert werden kann [FICE 08, HOPP 10].

In der vorliegenden Arbeit wurden Nanopartikel verwendet, die durch Ablation mit Laserstrahlung von einem festen Target in einer kontinuierlichen Phase generiert werden. Das Target kann dabei aus einem Metall, Oxid, Hydroxid, Carbid oder weiteren Materialien bestehen [ZENG 12b]. Durch den Energieeintrag der Laserstrahlung bildet sich ein Plasma mit Bestandteilen wie Atomen und Ionen des Targets. Im kontinuierlichen Medium wird eine Kaviationsblase gebildet, dessen Kollaps die Nanopartikel des Materials freigeibt und somit das Kolloid erhalten wird [BARC 13, IBRA 15, ZENG 12a, ZENG 12b]. Das Wachstum der Partikel erfolgt durch Keimbildung [AMEN 13, GÖKC 15, NICH 06].

Auf diese Weise können Partikel ohne Oberflächenbelegung mit einer hohen Reinheit im Vergleich zu Herstellungswegen über chemische Synthesen erhalten werden. Eine Stabilisierung der Kolloide ist nicht notwendig, da diese aufgrund von Oberflächenladungen elektrostatisch stabilisiert sind und somit eine Oberflächenbelegung mit Liganden verzichtbar ist [BARC 13, SYLV 04]. Die Methode ist unabhängig von der kontinuierlichen Phase, womit Wasser und organische Lösungsmittel verwendet werden können [IBRA 15]. Die Einbringung von

Nanopartikeln in Polymere oder Präpolymere bietet eine Möglichkeit zur sterischen Stabilisierung der Nanopartikel [ZHAN 15b].

Dabei bieten sich Synthesewege über Laserablation von einem Target in Polymerlösungen oder in den Monomeren mit anschließender Polymerisation zur Integration der Nanopartikel in die Polymermatrix an [ZHAN 15b]. Der Einsatz von Nanopartikeln kann die Empfindlichkeit der Photopolymerisation über eine Feldverstärkung erhöhen, wie Jonusauskas et al. [JONU 16] am Beispiel einer radikalischen Polymerisation für die Mikrostrukturierung zeigen konnten. Darüberhinaus können Goldnanopartikel über Elektronentransferreaktion mit dem Liganden selbst als UV-Initiator dienen [CAI 97, ANYA 08]. Die Integration der Nanopartikel in Pulverlacke bietet die Möglichkeit der uneingeschränkten Stabilisierung bis zum Zeitpunkt der Verarbeitung zur Filmbildung und Vernetzung des Präpolymers bei Herstellung der Beschichtung [BARC 15].

2.3 Zielsetzung der Arbeit

NIR-Initiatorsysteme werden bereits in industriellen Applikationen wie die CtP-Technologie eingesetzt, sind jedoch im Vergleich zu den UV-Initiatoren hinsichtlich der Grundlagen wenig untersucht worden. Zwar sind grundlegendes Wissen und ausführliche mechanistische Untersuchungen zu photosensibilisierten Radikal- und Kationenbildung mit Diaryliodoniumverbindung und Triazinderivaten als Elektronenakzeptoren mit Farbstoffen, die im Bereich des sichtbaren Lichts absorbieren, vorhanden, dennoch fehlen partielle Untersuchungen zur Photopolymerisation mit Heptamethincyaninen als Absorber. Die Einführung einer solchen Polymerisationstechnik in industrielle Prozesse der Beschichtungstechnologie muss mit der am Markt vorhandenen UV-Photopolymerisation, welche aufgrund der üblicherweise genutzten monomolekular zerfallenden Initiatoren im Vergleich zum bimolekularen Elektronentransfer zwischen dem angeregten Sensibilisator und einem Akzeptor der NIR-Initiatorsysteme schneller abläuft, konkurrieren. Die Relaxation der angeregten NIR-Absorber in den Grundzustand verläuft bekanntlich zu einem übermäßigen Anteil über innere Umwandlung, die das Licht in Wärme umwandelt, weshalb die NIR-Initiatorsysteme in Prozessen, die zusätzlich eine thermische Auslösung von physikalischen oder chemischen Prozessen bedürfen, eine Nische als Photopolymerisationstechnik mit Erfüllung sekundärer Anforderungen füllen können. Für eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades der industriellen Anwendung ist zudem der Einsatz von Lichtquellen mit hoher Überlappung der Emission mit der Absorption der Heptamethincyanine notwendig, was vor allem für schmalbandige Emission von LED-Arrays oder Diodenlaser zutreffend ist. Ein weiterer Vorteil bietet die Absorption im NIR, welche mit der Absorption weiterer Komponenten der Beschichtung nicht überlappt, weshalb die Einbringung von farbigen Mikro- und Nanopartikeln im Gegensatz zur UV-Initiierung weniger problematisch ist und in dieser Arbeit demonstriert werden sollte.

Die mechanistischen Aspekte betreffend der Lichtanregung des Absorbers, der Desaktivierung des angeregten Zustandes und die Parameter betreffend der Elektronentransferreaktion haben Einfluss auf die Effizienz der Bildung initiierender Spezies. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen hinsichtlich der spektralen Eigenschaften der Sensibilisatoren in den polymerisierbaren Monomeren, der Desaktivierung mittels Messung der Fluoreszenzquantenausbeute sowie der Lebenszeit des angeregten Zustandes und Analyse des Elektronentransfers vorgenommen. Dazu zählen Messungen der Redox-Potentiale der involvierten Spezies, die Analyse der auftretenden Zersetzung des oxidierten Sensibilisators und

den Einfluss eines zusätzlichen Donators zur Reduktion des Kationenradikals **Sens⁺**. Weitere Untersuchungen der Kinetik der Photopolymerisation liefern neben Informationen zum Einfluss der oben genannten Eigenschaften des NIR-Initiatorsystems auch Aussagen zum Einfluss der Konzentration der Edukte.

Das NIR-Initiatorsystem generiert Protonen, deren Nachweis erforderlich ist, da bisher kein detaillierter Bericht diesbezüglich veröffentlicht wurde. Weiter sollte die kationische Polymerisation von eigens synthetisierten Aziridinmonomeren ausgehend von den Acrylatmonomeren und Ethylenimin gezeigt werden. Diese Monomere werden in der Literatur als vernetzende Bausteine für die Erhöhung der Vernetzungsdichte von Polymeren mit freien Carboxylgruppen beschrieben [CZEC 4a, CZEC 4b, CZEC 05].

Folgend ist die Untersuchung der Photopolymerisation mit Laserlichtquellen im Unterschied zu den NIR-LED-Arrays bezüglich der Parameter aus Verweilzeit der Bestrahlung, der Intensität und der Energiedichte ein entscheidender Faktor für den zukünftigen Einsatz der NIR-Photopolymerisation und ein Grundstein für nachfolgende Analysen in der Anwendung. Der Fokus lag hierbei auf dem Vergleich von solchen Lichtquellen zu den LEDs. Diese unterscheidet sich bei Härtung von Beschichtungen zur CtP-Technologie, da eine homogene Vernetzung innerhalb der Beschichtung auf dem gesamten Werkstück beziehungsweise Substrat notwendig und nicht die räumliche Auflösung des Polymers wichtig ist, weshalb Laser mit Linienfokus zur Bewerkstelligung dieser Aufgabe genutzt wurden. Einflüsse durch die Bestrahlungsparameter der Laser konnten nur am Rande beschrieben werden und benötigen einen Aufbau, der eine zeitaufgelöste Analyse der Polymerisation zulässt.

Die beiden abschließenden Kapitel beziehen sich auf mögliche Anwendungen der NIR-Photopolymerisation, welche einen Vorteil zur UV-Initiierung darstellt. Dabei sollte einerseits die Photopolymerisation von Pulverlacken, die zudem zeitgleich zur Filmbildung geschmolzen werden müssen, mit den Diodenlasern im Linienfokus über Umwandlung eines Teils der absorbierten Strahlung in Wärmeenergie und der Initiierung mittels Radikalbildung aus der Elektronentransferreaktion erreicht werden. Desweiteren ergeben sich noch Unterschiede der Reaktivität der NIR-Initiatorsysteme im Vergleich zu den flüssigen Monomeren, da die Initiatorkomponenten in die bei Raumtemperatur im festen Zustand befindliche Matrix eingearbeitet werden müssen und die Auslösung der Polymerisation in der Präpolymerschmelze erfolgt. Zum Anderen sollte die NIR-Photopolymerisation von Beschichtungen bei Anwesenheit von mikroskaligen farbigen Pigmenten und Goldnanopartikeln durchgeführt werden, wobei trotz konkurrierender Lichtabsorption die Beschichtung verfestigt werden sollte.

3 Materialien und Methoden

3.1 Messmethoden

3.1.1 Herstellung der Pulverlacke

Methode A (Lösemittelroute)

Die Präpolymere, Monomere und Initiatoren wurden bei einer Probengröße von 5 g in einem 100 mL-Rundkolben eingewogen und mit 50 mL Chloroform vollständig gelöst. Dieses wurde über einen Rotationsverdampfer in einem Vakuum bis zu 20 mbar und 40 °C Badtemperatur verdampft bis das Polymer trocken war. Der Feststoff wurde anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur zur Entfernung des restlich verbliebenen Lösemittels nachgetrocknet und in einer Schneidmühle (Typ 758 von Cloer Elektrogeräte) über eine Dauer von 5 Minuten bis zu einem maximalen Partikeldurchmesser von 500 µm gemahlen. Das Überkorn (> 500 µm) wurde durch Siebung entfernt. Diese Methode diente zur Herstellung der Pulverlackproben für Messungen der Reaktivität und Umsätze der Photopolymerisation mit dem NIR-Initiatorsystem durch Photo-dynamische-Differenzkalorimetrie und der Schmelzviskosität mit dem Rheometer.

Methode B (Schmelzroute)

Die Präpolymere, Monomere und Initiatoren wurden in einer Schneidmühle (Typ 758 von Cloer Elektrogeräte) zerkleinert und vermischt. Die Vormischung wurde über Extrusion (MP19 PC von APV Baker Ltd.) mit einer gleichlaufenden Doppelschnecke über eine Misch- (T=80 °C) und zwei Knetstufen (T=90 °C) geschmolzen und homogenisiert. Das Extrudat wurde gekühlt und flach ausgewalzt. Anschließend wurde die Probe mit der Schneidmühle über eine Dauer von 5 Minuten bis zu einem maximalen Partikeldurchmesser von 500 µm gemahlen. Das Überkorn wurde durch Siebung entfernt. Die Probenvorbereitung der Pulverlacke wurde genutzt, wenn eine größere Probenmenge von mindestens 200 g zur elektrostatischen Applikation auf Aluminiumprüfblechen zum Erzeugen von Pulverschichten mit homogener Schichtdicke für die Bestrahlung mit dem Laser oder dem IR-Heizstrahler benötigt wurde. Pulverlackproben für die elektrostatische Sprühapplikation wurden zusätzlich über Siebung mit einer Korngröße von 180 µm klassiert und die Klassierung <180 µm für die Applikation verwendet.

3.1.2 Elektrostatische Sprühapplikation der Pulverlacke

Die Pulverlacke wurden bei einem Luftstrom fluidisiert und einer Koronaaufladung von 50 kV elektrisch aufgeladen. Das Material wurde an einem geerdeten Aluminiumobjekt (5 cm x 5cm) mit einer Schichtdicke zwischen 120 μm bis 200 μm an der Vorderseite abgeschieden. Das Pulver wird dabei durch eine Düse mit dem Luftstrom fein zerstäubt und mittels der Hochspannung an einer Elektrode zur Koronaentladung der Luft beim Durchtreten des elektrischen Feldes aufgeladen. Die geladenen Partikel beschleunigen aufgrund der Potentialdifferenz zum geerdeten Substrat und haften aufgrund der elektrostatischen Anziehungskräfte an der Oberfläche [BROC 12]. Die Applikation erfolgte mit der Pulverbeschichtungsanlage MiniStart von der PowCoS GmbH.

3.1.3 Herstellung der Nanopartikelkolloide

Die Gold-Nanopartikel wurden über Abtrag eines Goldtargets, wie modellhaft in Abbildung 19 dargestellt, mit einem 1064 nm emittierenden Laser (Powerline E von RoFin) bei gepulsten Betrieb mit einer Pulsenergie von 0,33 mJ, einer Fluenz von $3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, einer Pulsdauer von 8 ns und einer Pulsrate von 16 kHz in Tetrahydrofuran (THF) oder Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) als Kolloid hergestellt. Das Volumen der Probe betrug 30 mL bei einer Füllhöhe von 2 cm und der Abtrag erfolgte für 3 bis 5 Minuten. Durch die Bestrahlung des Goldtargets mit dem Laser wird in der kontinuierlichen Phase ein Plasma mit Metallatomen und Kationen gebildet, die beim Zerfall der Kavitationsblase in Form von nanoskaligen Goldpartikeln freigegeben werden. Die Laserstrahlung wurde dabei auf dem Goldtarget fokussiert und die Strahlungsposition durch eine Scanneroptik spiralförmig auf einer kreisförmigen Fläche mit einem Durchmesser von 5 mm variiert. Die Partikel wurden während der Laserablation in der kontinuierlichen Phase mittels Rühren verteilt.

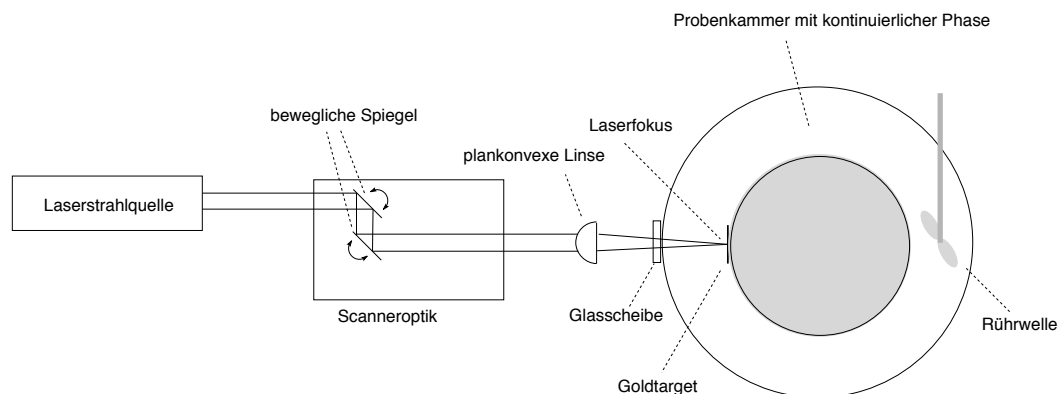


Abbildung 19 Schematischer Aufbau der Laserbestrahlung zur Generierung der Nanopartikel als Kolloid mittels Ablation

Die Konzentration der Nanopartikel wurde gegebenenfalls über Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum oder Trennung der Nanopartikel durch Zentrifugieren und Abnahme der kontinuierlichen Phase mit anschließender Redispergierung der Partikel im Ultraschallbad erhöht.

Die photoinitierte Polymerisation mit dem NIR-Initiatorsystem wurde bei Anwesenheit der Goldnanopartikel mit einem Anteil zwischen 0,015 bis 0,04 Gew% in den Monomeren und den Pulverlackproben untersucht. Die Einarbeitung der Nanopartikel in die Präpolymere des Pulverlackes wird in der Diskussion in Kapitel 4.5.2 behandelt.

3.1.4 LED-Bestrahlung zur Herstellung von Polymerfilmen

Die Bestrahlung für die Herstellung von Photopolymeren wurde in einer geschlossenen Kammer (Maße 18 cm x 8 cm x 4,5 cm) mit einem lichtdurchlässigen Deckglas unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Vor dem Start der Bestrahlung wurde die Kammer 10 Minuten lang mit Stickstoff gespült. Zur Bestrahlung wurden NIR-LEDs (LED-750, LED-790, LED-830, LED-850, LED-940) von Roithner Lasertechnik GmbH mit einer Emission entsprechend der Absorption der Farbstoffe ausgewählt. Der Abstand der LED zum bestrahlten Film betrug 2 cm. Abbildung 20 zeigt das Strahlprofil der LED-790. Die Probennahme des Polymers für weitere Untersuchungen erfolgte im Zentrum der Bestrahlung mit einem Radius bis zu 0,5 cm, in dessen Bereich die Intensität annähernd gleich ist.

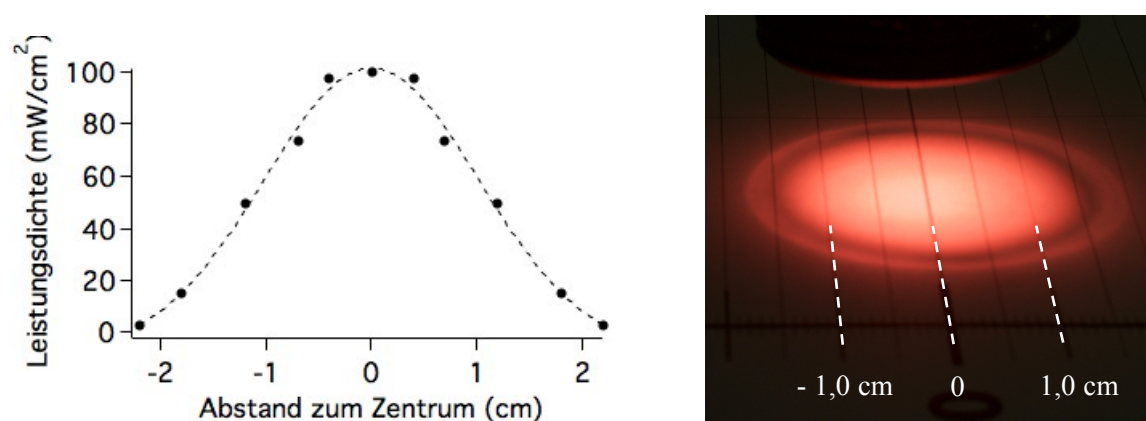


Abbildung 20 links: Querschnitt des Strahlprofils der LED-790 (Roithner Lasertechnik) gemessen mit dem USB4000 bei einem Abstand von 2 cm und Anpassung an eine Gaußverteilung, **rechts:** Darstellung der Bestrahlung mit dem divergenten Lichtstrahl der LED-790 bei einem Abstand von 2 cm

Wenn nicht anders angegeben, wurde die Bestrahlung für eine Dauer von 10 Minuten bei einer Leistungsdichte von $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ und somit einer resultierenden Flächenenergie von $0,6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ durchgeführt, wobei die Leistung der Bestrahlung mit einem Spektrometer USB4000 von OceanOptics ermittelt wurde. Die gebildeten

Polymerfilme wurden zur Bestimmung der Umsätze mittels FTIR-Spektroskopie und Bestimmung der Sol/Gel-Anteile mittels Extraktion nach Photopolymerisation mit den NIR-Initiatorsystemen genutzt.

3.1.5 Laserbestrahlung zur Herstellung von Polymerfilmen

Die Laserbestrahlung der Monomere und Pulverlacke wurden mit Diodenlasern (LPH-LLKB-LH15,5x0,6-N von LIMO Lissotschenko) bei einer Emission von 808 nm und 980 nm bestrahlt. Der Laserstrahl wurde über ein Linsensystem, wie im Beispiel der Abbildung 21 links dargestellt, zu einem Linienfokus von 1,5 cm Länge mit homogener Intensitätsverteilung aufgeweitet. Die Fokusbreite betrug 0,6 mm. Das Intensitätsprofil der Linienfokusslänge wird vom Hersteller als Top-Hat-Profil in der slow axis und als Gauß-Profil in der fast axis (Abbildung 21 rechts) angegeben [FORB 08, WOOD 06]. Die Leistung der Laserstrahlung (20 W bis 213 W) und die Geschwindigkeit, mit der sich der Laserstrahl über die Probenoberfläche bewegt, wurden variiert. Die Berechnung der resultierenden Energiedichte der Bestrahlung erfolgte mittels der sich aus der Scangeschwindigkeit ($1,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $120 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) ergebenden Verweilzeit ($5 \mu\text{s}$ bis $350 \mu\text{s}$) und Laserleistungsdichte.

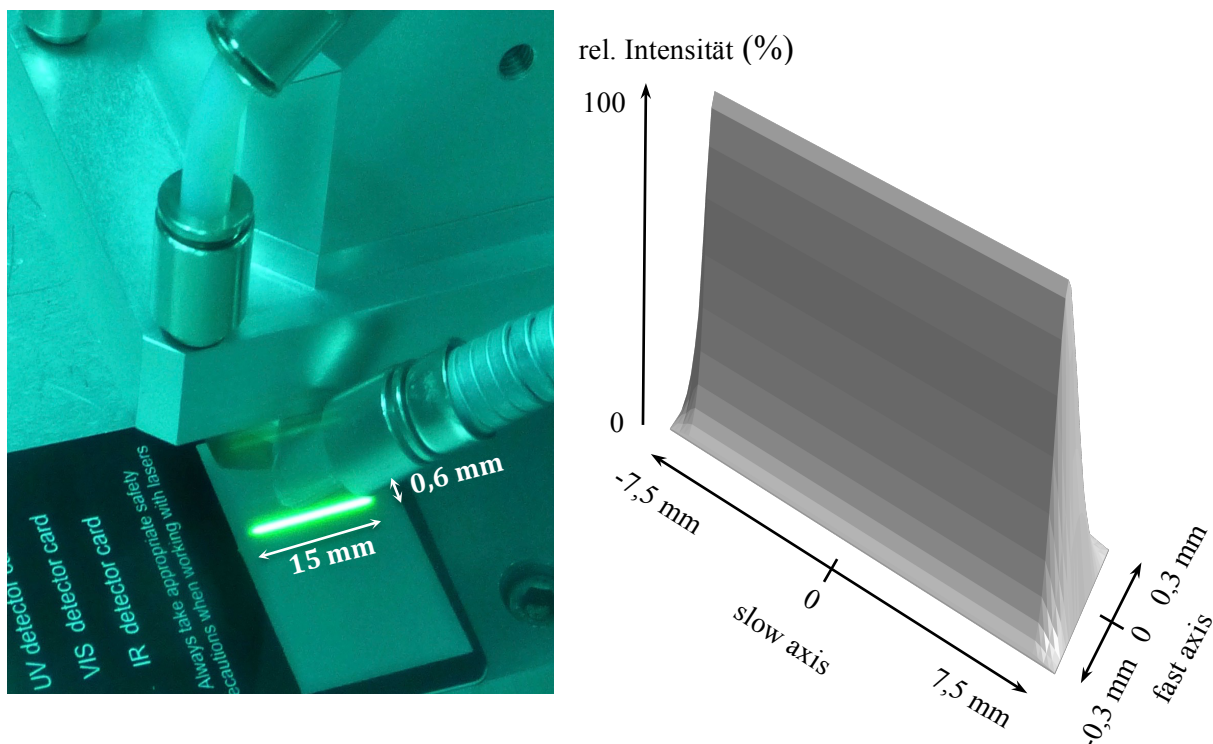


Abbildung 21 links: Darstellung des Laserstrahls (LPH-LLKB-LH15,5x0,6-N von LIMO Lissotschenko) im Linienfokus mit einem Upkonverter, **rechts:** relatives Intensitätsprofil des Linienfokus nach Strahlformung mit dem Mikrolinsensystem (nicht maßstabgetreue Adaption nach Herstellerangabe und [FORB 08, WOOD 06])

Dabei wurden die Angaben zur Leistung der Laserstrahlung über eine Kalibrierkurve vom Hersteller für dieses System zur Verfügung gestellt. Die Laserbestrahlung diente zur Photopolymerisation der flüssigen Präpolymere und der Pulverlackproben, wobei bei diesen durch Schmelzen des Präpolymers eine Filmschicht generiert wurde.

Der Film wurde zum Ausschluss von Luftsauerstoff zwischen zwei Objektträgern aufgetragen, da eine Bestrahlung unter Inertgasbedingungen nicht realisierbar war.

3.1.6 Bestimmung des Umsatzes der Monomer und Präpolymere mittels FTIR-Messungen

Der relative Umsatz von Maleinat-, Vinylurethan und (Meth-)Acrylatdoppelbindungen wurde über die Abnahme der IR-Absorptionsbande der C=C-Schwingung mit ATR-FTIR-Messungen mit einem Vector 22 von Bruker (Tabelle 1) im Vergleich zur nicht umgesetzten Probe bestimmt. Als interner Standard diente die Absorptionsbande der Streckschwingung der Carbonylgruppe im Bereich von 1700 bis 1720 cm^{-1} . Die Berechnung der Umsätze erfolgte über die Abnahme der jeweiligen IR-Bande durch Vergleich der Spektren des Monomeren beziehungsweise Präpolymeren und des Polymerfilms. Die Absorption wurde über einen linearen Abgleich der Basislinie des Absorptionspeaks, beispielhaft dargestellt in Abbildung 22, korrigiert und der Umsatz der Doppelbindungen U_{DB} über Gleichung 23 berechnet. Die FTIR Messung der Polymerfilme erfolgte mit dem ATR-Kristall an der Unterseite des Polymerfilms, um den Einfluss durch nicht polymerisiertes Monomer, das wegen Sauerstoffinhibierung an der Oberfläche verbleibt, auszuschließen [SCHM 16b].

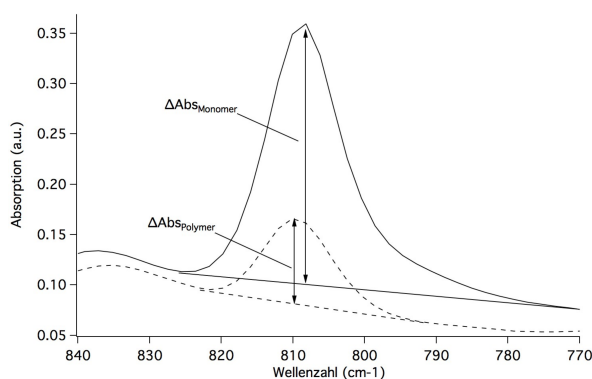


Abbildung 22 IR-Banden mit Korrektur der Basislinien zur Auswertung des Umsatzes der Photopolymerisation am Beispiel des Peaks der C=C-Schwingungsbande der Doppelbindung des Monomeren **TPGDA**

Tabelle 1: IR-Absorptionsbanden der funktionellen ungesättigten Gruppen der Monomere/Präpolymere; ^aHerstellerangaben

funktionelle Gruppe	IR-Absorption
Vinylurethan ^a	1616 cm ⁻¹
Maleinsäureester ^a	1608 cm ⁻¹
Acrylasäureester	808 cm ⁻¹
Methacrylsäureester	814 cm ⁻¹

Die Messungen erfolgten als Doppelbestimmungen, wobei bei einer von Abweichung > 5,0 % des Umsatzes eine dritte Messung vorgenommen wurde. Der Fehler der Methode wurde über eine Ermittlung der Standardabweichung einer zehnfachen Bestimmung des Umsatzes mit jeweils den Monomeren **TMPTA**, **TPGDA**, **UDMA-TMHDI** und **UVE3003/P3307** (80,0 Gew% / 20,0 Gew%) unter Verwendung des Initiatorsystems **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) zu ± 5 % ermittelt.

$$\left(1 - \frac{\Delta Abs_{Polymer}}{\Delta Abs_{Monomer}}\right) \cdot 100\% = U_{DB} \quad \text{Gl. 23}$$

3.1.7 Bestimmung des Umsatzes und der Reaktivität der Polymerisation mittels Photo-DSC-Messungen

Die radikalische und kationische Photopolymerisation verläuft exotherm [ANSE 94, GOET 89, TRYS 79]. Die exotherme Photopolymerisation wurde in einer DSC Q2000 von Thermal Analysis von 5 mg der Probe gegenüber einem leeren Referenztiegel bestimmt. Die Bestrahlung der Tiegel erfolgte mit den NIR-LEDs (Multi-Chip-LED TO-66 Series LED750-66-60, LED790-66-60, LED830-66-60, LED850-66-60, LED870-66-60 und LED7940-66-60 von Roithner Lasertechnik), dessen Auswahl entsprechend einer hohen Überlappung des Emissionsbereiches und des Absorptionsbereichs des Farbstoffes ausgewählt worden. Das Licht der LED wurde mit einer bikonvexen Linse auf den Querschnitt eines y-Lichtwellenleiters fokussiert und die Strahlteilung zur Bestrahlung beider Tiegel genutzt. Die Leistung am Lichtaustritt wurden mit einem Spektrometer USB4000 von Ocean Optics vermessen und auf 35 mW·cm⁻² reguliert. Bei den Photo-DSC Messungen kann im Vergleich zur in 3.1.4 beschriebenen Bestrahlung mit den NIR-LEDs lediglich eine geringere Energiedichte bei der Bestrahlung der Probe erreicht werden, da Verluste durch die Strahlteilung und Absorption am Lichtwellenleiter auftreten. Der Start der Bestrahlung wurde mit einem elektronischen Verschluss mit der Software der Q2000

synchronisiert, der in [BRÖM 15] beschrieben wird, wobei vor dem Start ein Vorlauf von 10 Minuten zur Temperierung und Spülung des Ofenraums der DSC mit Stickstoff ohne Bestrahlung erfolgte. Der Startzeitpunkt wurde wie in Abbildung 23 gezeigt auf $t=0$ s gesetzt. Ab diesem Zeitpunkt steigt der Wert des Wärmeflusses ($\Delta Q/\Delta t$) aufgrund der Wechselwirkung der Probe mit dem Licht und der Polymerisation an. Der Wärmefluss der Polymerisationsreaktion wurde durch Subtraktion des Wärmeflusses der Absorption der Strahlung erhalten.

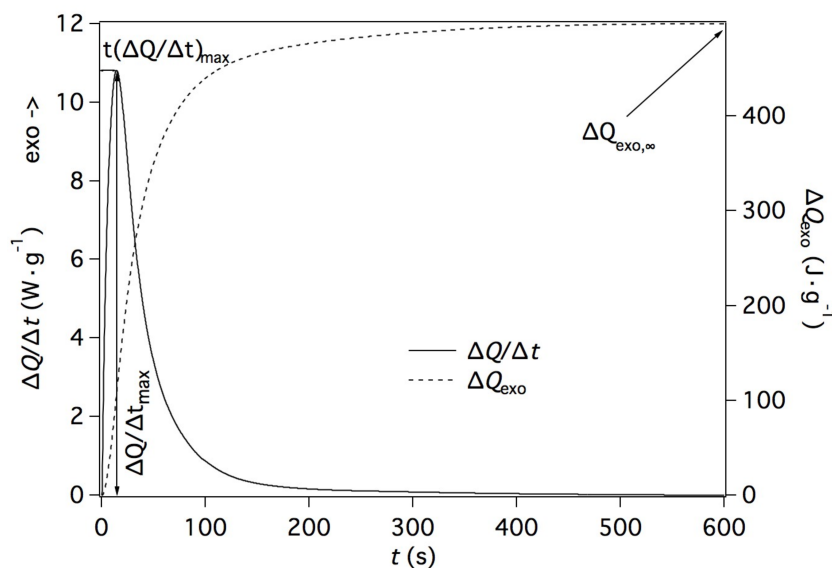


Abbildung 23 Modellhafte Darstellung der Messung des Wärmeflusses $\Delta Q/\Delta t$ und der exothermen Wärmemenge ΔQ_{exo} der Photopolymerisation bei der Photo-DSC Messung in Abhängigkeit der Zeit t

Dafür wurde über den gesamten Zeitraum der Bestrahlung der Wert von $\Delta Q/\Delta t$ zum Zeitpunkt der Abschaltung der Lichtquelle nach vollständig abgelaufener Polymerisation subtrahiert. Die korrigierte Funktion von $\Delta Q/\Delta t$ ist proportional zur Polymerisationsgeschwindigkeit der Photopolymerisation. Die Reaktivität steigt somit bis zu einem Maximum an und fällt mit zunehmender Vernetzung des Polymeren aufgrund der Diffusionskontrolle ab. Die DSC-Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 40°C durchgeführt und der Ofenraum vor der Bestrahlung 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Zum Vergleich der Reaktivität wurde das Maximum des Wärmeflusses $\Delta Q/\Delta t_{\text{max}}$ und der maximale Umsatz bei Reaktionsabbruch durch die integrierte Fläche des Wärmeflusses $\Delta Q_{\text{exo},\infty}$ beurteilt [TIMP 87, TIMP 91, SCHM 16b]. Die Bestimmung der Reaktivität der Polymerisation gibt Rückschlüsse des NIR-Initiatorsystems bei Bestrahlung mit der LED in den Monomeren. Die Messung erfolgte als Doppelbestimmung und der Fehler (siehe Tabelle 2) wurde nach Ermittlung der Standardabweichung, wie schon in 3.1.6 beschrieben, angegeben.

Tabelle 2: Fehler der Photo-DSC-Messungen für die eingesetzten Monomere nach Ermittlung der Standardabweichung der Probe mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); ^aFehler der Photo-DSC-Messungen der Monomer/Präpolymer-Gemische mit **UVE3003**

Monomer/Präpolymer	Fehler $\Delta Q/\Delta t_{\max}$	Fehler $\Delta Q_{\text{exo}, \infty}$
UVE3003^a	$\pm 0,05 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$	$\pm 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$
TMPTA	$\pm 0,40 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$	$\pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$
TPGDA	$\pm 0,40 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$	$\pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$
HDDA	$\pm 0,40 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$	$\pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$
UDMA-TMHDI	$\pm 0,40 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$	$\pm 10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

3.1.8 Bestimmung der thermischen Initiierungstemperatur, der thermischen Nachvernetzung und der Glasübergangstemperatur mittels DSC-Messungen

DSC-Messungen wurden zur Untersuchung der thermisch induzierten Polymerisation und der Analyse der Glasübergangs und der thermischen Nachvernetzung vernetzter Monomere mit einer DSC 204 von Netzsch durchgeführt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und bei der Analyse der thermischen Polymerisation wurde der Ofenraum vorher 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Die Initiierungstemperatur wurde durch den Schnittpunkt der horizontalen Tangente der Basislinie und der Tangente der Steigung des exothermen Polymerisationspeaks der Polymerisation ermittelt. Die Nachpolymerisation einer bereits mit Licht polymerisierten Probe setzt bei Temperaturerhöhung durch eine Zunahme der Mobilität der zuvor eingefrorenen Radikalketten zum weiteren Kettenwachstum ein. Die exotherme Wärmeenergie der Nachpolymerisation wurde durch Integration des Wärmeflusses $\Delta Q/\Delta T$ mit der Temperatur und Multiplikation mit der Heizrate ermittelt. Die Heizrate betrug bei beiden Untersuchungsmethoden $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis zu einer Temperatur von $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Analyse des Glasüberganges wurde in einem ersten Temperaturlauf mit einer Heizkurve bis $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender Abkühlung mit einer Kühlrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ vorgenommen. Beim zweiten Aufheizen mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Glasübergangstemperatur (T_G) durch Bestimmung des Wendepunktes der Kapazitätsänderung ermittelt [MENC 09].

Die Untersuchung der Initiierungstemperatur der thermisch-induzierten Polymerisation durch das NIR-Initiatorsystem wird in Kapitel 4.3 diskutiert. Die Ermittlung der Wärmemenge der Nachpolymerisation und der T_G wurde genutzt, um den Zustand der Vernetzung der Pulverlackproben nach der Lichtpolymerisation zu beschreiben.

Die Messungen erfolgten als Doppelbestimmung und der Fehler wurde über die Breite und somit der Ungenauigkeit des Messsignals für jede Probe abhängig von der Abweichung der grafischen Auswertung ermittelt.

3.1.9 Dynamisch-mechanische Analysen zur Untersuchung der Änderung des Elastizitätsmoduls bei der Photopolymerisation

Die Änderung des Speicher-, Verlust- und komplexen Elastizitätsmodul von flüssigen Monomeren auf einem mit weißen Polyesterfaser gewobenen Textiluntergrund wurden im Zugversuch der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) bei Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) zur Photopolymerisation untersucht. Das Textil absorbiert die Probenflüssigkeit und die Zugfestigkeit dieses Verbundes nimmt im Zuge der Photopolymerisation des Monomeren zu. Der Anstieg des Speichermoduls beschreibt somit die Änderung der Molekülgröße und der Vernetzungsdichte des Polymers und lässt indirekt eine Beurteilung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu. Exakt 20 mg der Monomerprobe mit dem Photoinitiator wurden auf das Textil mit einer Fläche von 13 mm x 10 mm aufgetragen. Nach Eindringen der Probe in die Faser wurde das Textil in eine Filmklemme der DMA Q800 von TA Instruments wie in Abbildung 24 dargestellt eingespannt und bei einer Amplitude von 20 μm , einer Einspannlänge zwischen 12 mm bis 15 mm bei konstanter Deformation von 0,16 % dem Zugversuch unterzogen. Die Untersuchung der Polymerisation mit der DMA wurde im Fall der kationischen Photopolymerisation der Aziridinmonomere zum Vergleich der Reaktivität genutzt. Diese Methode besitzt den Vorteil einer hohen Empfindlichkeit, die auch einen Vergleich bei geringen Polymerisationsraten der Monomeren zulässt. Die Messungen erfolgten aufgrund der Messzeit von mehreren Tagen und der begrenzten Menge des synthetisierten Monomers als Einfachbestimmung.

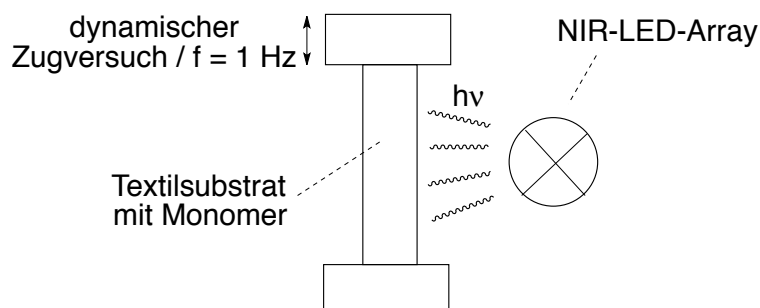


Abbildung 24 Messaufbau der DMA-Messung zur bestimmung der Veränderung des Speicher-, Verlust und komplexen Elastizitätsmodul der Monomer während der Photopolymerisation auf dem Textilsubstrat

3.1.10 Nachweis der Protonen mit Rhodamin B als Indikator

Die generierten Protonen wurden spektroskopisch nachgewiesen. Das erfolgte durch Addition von H^+ an Rhodamin B Lacton, wobei aus der farblosen Lacton-Form das gefärbte ringoffene Rhodamin B gebildet wird. Die Quantifizierung der Protonen, die durch Bestrahlung des NIR-Photoinitiatorsystems erzeugt werden, erfolgte über die Messung des gebildeten Rhodamins mit einem Cary 5000 von Agilent bei 556nm. Die in Aceton gelösten Farbstoffe wurden in einem Volumen von 10 mL in einer Kristallisationsschale bestrahlt und anschließend in einem 10 mL-Messkolben überführt und mit Aceton aufgefüllt. Das Rhodamin B Lacton wurde in einem leichten Überschuss zugegeben und die Absorption der Lösung mit einer Küvette ($d = 2 \text{ mm}$) im UV/Vis-Spektrometer gemessen. Die Korrektur der UV/Vis-Bande des Rhodamins erfolgte über die Subtraktion des Absorptionsspektrums der Photoprodukte des Initiatorsystems. Weitere Informationen zur Messmethode sind in [SCHM 16b] angegeben. Die Bestimmung der Aktivität der gebildeten Protonen a_H^+ erfolgte als Doppelbestimmung und der Fehler wurde mittels einer sechsfachen Bestimmung des Initiatorsystems **S5** ($4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) / **tBPI-PF₆** ($5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) zu $\pm 4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ermittelt.

3.1.11 Bestimmung der Löslichkeit der Absorber in den Monomeren

100 mg des Farbstoffes wurden in 1 mL Monomer gegeben und 30 Minuten in einem Ultraschallbad mit ständiger Kühlung ($T_{\max} = 40^\circ\text{C}$) behandelt. Der ungelöste Farbstoff wurde über Zentrifugieren und mit einem $0,2 \mu\text{m}$ PTFE-Filter abgetrennt. 25-100 mg der erhaltenen gesättigten Lösung wurden in einem 10 mL-Messkolben gegeben und mit Methanol bis zum Eichstrich aufgefüllt. Die Extinktion wurde im Absorptionsmaximum der methanolische Absorberlösung mittels Vis/NIR-Messungen ($d = 1 \text{ cm}$) mit einem Cary 5000 von Agilent gemessen und die Stoffmenge des Absorbers über externe Bestimmung des Extinktionskoeffizienten über das Lambert-Beer'sche Gesetz in Gleichung 24 berechnet. Nähere Details sind in [SCHM 16b] angegeben.

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 24}$$

E_λ = Extinktion des dekadischen Logarithmus der Wellenlänge λ , ε_λ =Extinktionskoeffizient des Farbstoffes bei der Wellenlänge λ , c =Stoffmengenkonzentration des Farbstoffes; d =Schichtdicke der Küvette

Die Messung erfolgte als Doppelbestimmung und die Abweichung der Messpunkte vom Mittelwert wurden als Fehler angegeben.

3.1.12 Bestimmung der Redoxpotentiale der Absorber und Initiatoren mittels Cyclovoltammetrie

Die Reduktions- (E_{Red}) und Oxidationspotentiale (E_{Ox}) der Absorber und Initiatoren wurde durch cyclovoltammetrische Messungen mit einem Zennium Potentiostaten von Zahner Elektrik bestimmt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibe mit einem Durchmesser 2 mm kombiniert mit einem Platindraht als Gegenelektrode. Die Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Zelle mit Ferrocen (von Alfa Aesar) als externen Standard. Die Farbstoffe wurden in einer Konzentration von 10^{-3} mol/L und die Initiatoren in 10^{-4} mol/L in Acetonitril (von VWR-International) gelöst. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (von Alfa Aesar) in einer Konzentration von 10^{-1} mol/L eingesetzt. Die Potentiale (E_{Red} , E_{Ox}) wurden aus dem Maximum und Minimum des Hin- und Rücklaufs des Scans in Abbildung 25 ermittelt und über die Gleichung 25 als Halbstufenpotential $E_{1/2}$ angegeben.

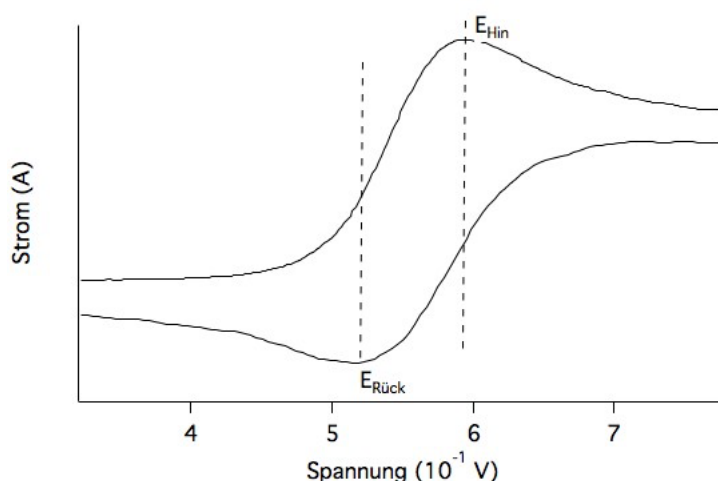


Abbildung 25 Stromdichte-Potentialkurven aus cyclovoltammetrischen Messung zur Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ aus dem E_{Hin} und $E_{\text{Rück}}$; ausgewähltes Beispiel des **S17** (10^{-3} M) in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (10^{-1} M)

$$E_{1/2} = \frac{E_{\text{Hin}} + E_{\text{Rück}}}{2} \quad \text{Gl. 25}$$

Die Messung erfolgte als Doppelbestimmung und die Abweichung vom Mittelwert wurden als Fehler angegeben.

3.1.13 Bestimmung der UV/Vis/NIR-Spektren der Absorber in den Monomeren

Die Absorptionsspektren der Absorber in den Monomeren wurden zwischen zwei Objektträgern mit einem Spacer von 50 μm mit einem Cary 5000 von Agilent ausgestattet mit Probenhaltern und einem Messfenster von 1 cm x 1 cm aufgenommen. Mit den UV/Vis/NIR-Spektren zwischen den Objektträgern konnte auch bei relativ

hohen Konzentration der Absorber in den Monomeren die Absorption untersucht werden. Somit können Rückschlüsse auf das Auftreten von Aggregaten der Absorber in den Monomeren bei den im NIR-Initiatorsystem verwendeten Konzentrationen des **Sens** getroffen werden.

3.1.14 Massenspektrometrie zur Bestimmung der Photoprodukte der Absorber

Die Photoprodukte der Absorber wurden nach Bestrahlung des NIR-Initiatorsystems in einem 50 mL Reaktionskolben in einer Lösung in Aceton mit der LED-790 von Roithner Lasertechnik GmbH bis zum vollständigen Abbau der Absorptionsbande des Absorbers mit Kontrolle der Absorptionsspektren mit einem Cary 5000 von Agilent über Massenspektrometrie bestimmt. Der Aufbau sah eine Trennung der Produkte mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie Acquity von Waters und der Detektierung der Massen nach Ionisierung mittels Elektrosprayionisation mit einem Apollo II von Bruker Daltonics vor. Die Detektierung erfolgte mit einem time-of-flight Massenspektrometer MicroTOF-Q I von Bruker Daltonics. Als Eluent wurde eine Mischung aus Acetonitril und Ameisensäure (99,9 Vol%/0,1 Vol%) verwendet.

Analog wurden Versuche mit Deuteriumoxid (D_2O) und Ameisensäure (99,1 Vol%/0,1 Vol%) für Wasserstoff/Deuterium-Austausch Experimente zur Identifizierung von Gruppen mit austauschbaren Protonen durchgeführt. Die Arbeiten wurden in Kooperation am Leibniz Institut für Pflanzenbiochemie in Halle durchgeführt. Die Details der Messungen sind in [SCHM 16a] angegeben.

3.2 Chemikalien und Materialien

3.2.1 Monomere und Präpolymere

Die Monomere Tripropylenglykoldiacrylat (**TPGDA**), Hexandiodiacrylat (**HDDA**), Polyethylenglykol(600)diacrylat (**PEG600DA**) und Trimethylol-propantriacrylat (**TMPTA**) in Abbildung 26 wurden als Muster von Sartomer zur Verfügung gestellt.

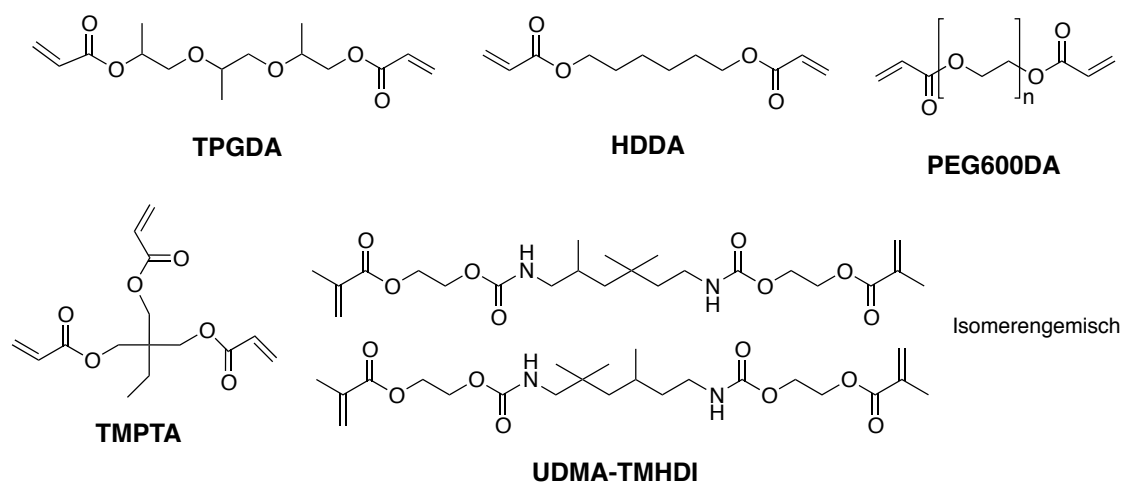


Abbildung 26 Strukturformeln der eingesetzten Acrylatmonomere und des Methacrylatpräpolymers zur radikalischen Polymerisation

Das Präpolymer 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane (**UDMA-TMHDI**) wurde von Esstech Inc. als Muster erhalten. Die Monomere und Präpolymere wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Diese unterscheiden sich in der Viskosität und geringfügig im $E_T(30)$ -Wert¹ in Tabelle 3. Die Acrylatmonomere und das Methacrylatpräpolymer sind typische Vertreter für Reaktivverdünner und Harze zum industriellen Einsatz in der Beschichtungstechnologie. Bei der Polymerisation werden aufgrund der Anzahl der Doppelbindungen von mindestens zwei der Monomere unlösliche Polymernetzwerke erhalten. Die Reaktivität der Photopolymerisation dieser Verbindungen wurde bei einer Reihe von Photoinitiatoren untersucht [ANSE 94, ESEN 13, KABA 00, LEE 06, MAUG 07, PACZ 01, STUD 03, TIMP 87, XIAO 13b]. Der $E_T(30)$ -Wert gibt die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des Farbstoffes 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate (Reichardts Farbstoff) im eingearbeiteten Medium an. Diese Energiedifferenz ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig, wie in Abbildung 27 zu erkennen ist. Das HOMO wird durch die umgebende Matrix abhängig von der Polarität auf unterschiedlichen Niveaus stabilisiert. Dies resultiert aufgrund der veränderlichen

¹ entspricht einem von Reichardt eingeführten Wert zum Vergleich der Polarität eines Lösungsmittels durch die Lage des Absorptionsmaximums von Reichardts Farbstoff

Energiedifferenz zum LUMO durch den solvatochromen Effekt in einer bathochromen oder hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. In einem polaren Medium wird das energetische Niveau des HOMO gesenkt und es resultiert eine hypsochrome Verschiebung der Absorption. In unpolaren Medien ist die Verschiebung aufgrund der Anhebung des Energieniveaus bathochrom. Somit können Unterschiede der Polarität durch den $E_T(30)$ -Wert, berechnet durch Gleichung 26, ermittelt werden [REIC 94, REIC 10].

Tabelle 3 Viskosität der Acrylatmonomere und des Metacrylatpräpolymers laut Herstellerangabe bei 25°C

Monomer/Präpolymer	$E_T(30)$	Viskosität
TPGDA	181,4 kJ·mol ⁻¹	15 mPa·s
HDDA	179,3 kJ·mol ⁻¹	6 mPa·s
PEG600DA	176,8 kJ·mol ⁻¹	90 mPa·s
TMPTA	189,0 kJ·mol ⁻¹	106 mPa·s
UDMA-TMHDl	191,1 kJ·mol ⁻¹	1,1 · 10 ⁴ mPa·s

$$E_T(30) = h \cdot c_{\text{vak}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot N_A = 2,8591 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}} = 28591 \cdot \lambda_{\text{max}}^{-1} \quad \text{Gl. 26}$$

h = Plank'sches Wirkungsquantum; c_{vak} = Lichtgeschwindigkeit; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ = Frequenz des Absorptionsmaximums; N_A = Avogradozahl; λ_{max} = Wellenlänge des Absorptionsmaximums

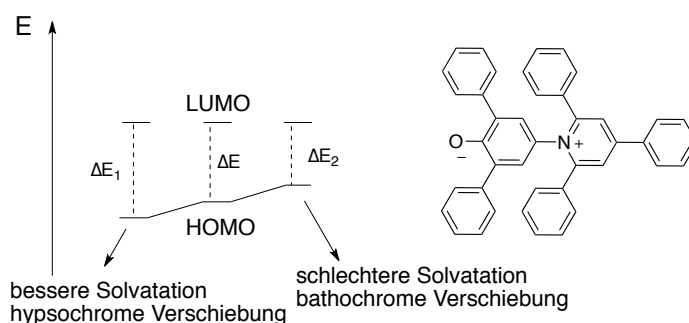


Abbildung 27 Strukturformeln von Reichardts Farbstoff und Lage des HOMO und LUMO zur Veranschaulichung des solvatochromen Effektes

Die bi- und trifunktionellen Aziridinmonomere wurden nach einer Synthesevorschrift zur Reaktion in Abbildung 28 von Ethylenimin mit den Acrylatmonomeren **TPGDA**, **HDDA** und **TMPTA** hergestellt [XIE 02]. Die Synthese erfolgte in einer an der Hochschule Niederrhein durchgeführten Abschlussarbeit [VOGT 01]. Die Strukturformeln und Charakterisierung der hergestellten Aziridinmonomere **AZ-TPGDA**, **AZ-HDDA**, **trisAZ-TMPTA**, **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** sind in Abbildung 29 zusammengefasst. Neben der kationischen Polymerisation kann bei den Varianten **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** ein hybrider Polymerisationsmechanismus bei radikalischer und kationischer Initiierung mit den

NIR-Initiatorsystem untersucht werden. Die Monomere waren mit Nebenprodukten durch Oligomerbildung unter Polymerisation der Acrylate und Ringöffnungsreaktionen des Aziridins verunreinigt (MS-Spektren im Anhang, Abbildung A1-A5 [VOGT 01]). Eine weitere Aufarbeitung zur Trennung wurde nicht unternommen. Das **PZ-28** wurde von Polyaziridine LLC als Muster erhalten und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

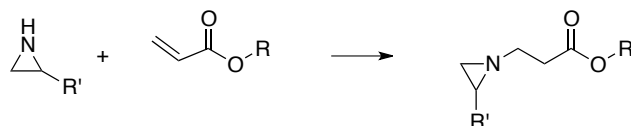


Abbildung 28 Reaktionsweg zur Synthese der Aziridinmonomere aus Ethylenimin und Propylenimin

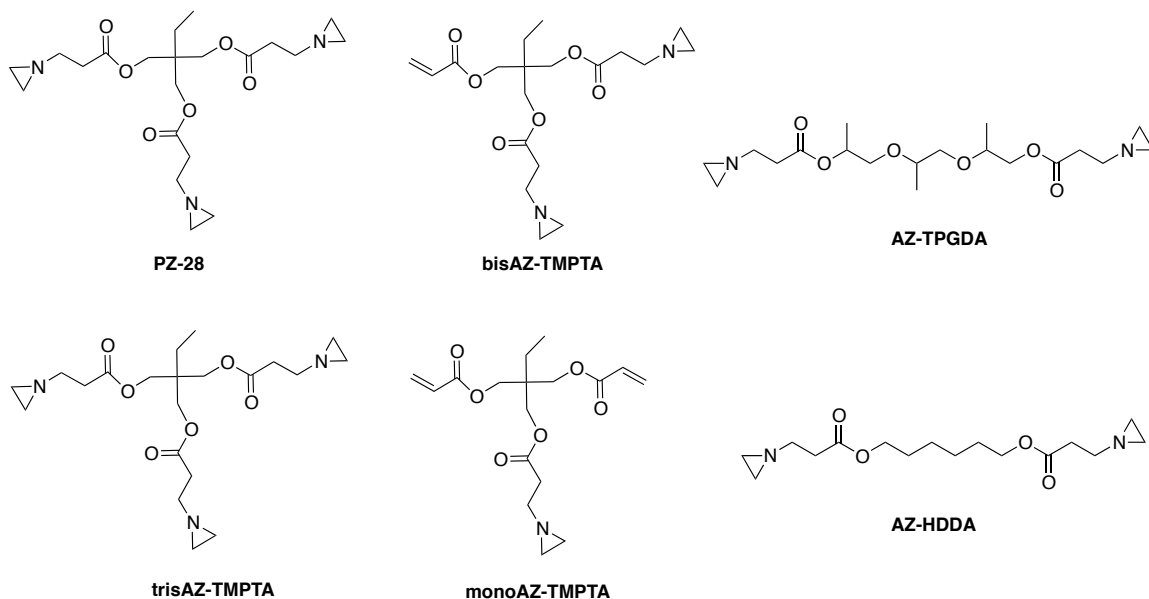


Abbildung 29 Strukturformeln der eingesetzten Aziridinmonomere

Die Verwendung von Aziridinharzen zur Herstellung von Macromolekülen wurde im Vergleich zu den Epoxiden in nur wenigen Veröffentlichungen beschrieben. Exemplarisch für die Anwendung seien die Referenzen [CZECH 04a, CZECH 04b, CZECH 05, DESO 11, KOBÄ 05, XIE 02] genannt. Der Nutzen dieser Harze liegt in einer geringen Empfindlichkeit gegenüber nucleophilen Verbindungen [GOET 89], die bei der Lichtinitiation des NIR-Initiatorsystems gebildet werden [SCHM 19a].

Das Epoxidharz **Epikote 357** in Abbildung 30 basiert auf einer Harzmischung aus den Monomereinheiten Bisphenol A und Bisphenol F umgesetzt mit Epichlorhydrin und wurde von Momentive bezogen. Das Hydroxymethyl-methyloxetan (**Oxetan-MeMeOH**) wurde bei Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die Viskosität von **Epikote 357** bei 25 °C beträgt laut Hersteller 700 mPa·s und von **Oxetan-MeMeOH** 20 mPa·s

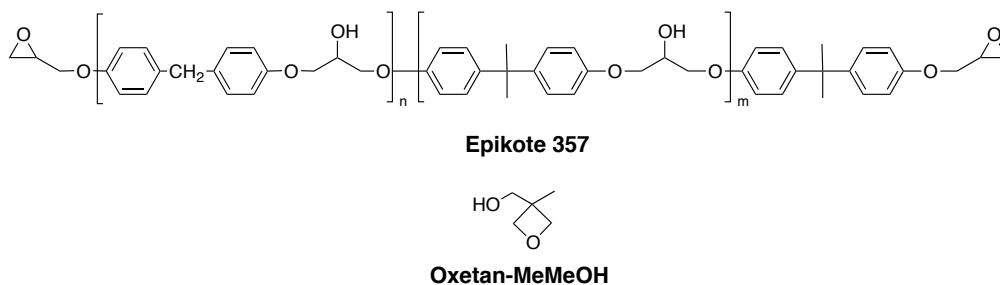


Abbildung 30 Strukturformeln von Epikote 357 und Hydroxymethyl-methyloxetan

Die festen Präpolymere **UVE3003** von Cytec und Uracross **P3307** von DSM Coating Resins zur Herstellung der Pulverlacke sind von der chemischen Struktur nicht genauer beschrieben. Beim **UVE3003** handelt es sich laut Herstellerangabe um ein Polyester basierend auf Maleinsäure als Monomereinheit. Das **P3307** ist ein Vinylurethan. Diese Präpolymere sind Produkte, die in der industriellen Anwendung der UV-Photopolymerisation von Pulverbeschichtungen genutzt werden.

Zur Charakterisierung der funktionellen Kohlenstoffdoppelbindungen wird die Iodzahl beziehungsweise die Relation von Masse des Präpolymers zur Stoffmenge reaktiver Doppelbindungen in Tabelle 4 angegeben. Die Iodzahl ist definiert als die Masse Iod, die maximal an Doppelbindungen von 100g des entsprechenden Präpolymers addiert wird [DIN 95].

Tabelle 4 Iodzahl $[\text{g } \{\text{Iod}\} \cdot 100\text{g}^{-1} \{\text{Präpolymer}\}]$ bzw. Zahl der Doppelbindungen in der Einheit $[\text{g } \{\text{Präpolymer}\} \cdot \text{mol}^{-1} \{\text{Doppelbindungen}\}]$ der Präpolymere

Präpolymer	Iodzahl	Zahl der Doppelbindungen
UVE3003	$42,4 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$	$598,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
P3307	$124,4 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$	$204,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.2 NIR-Absorber

Die Heptamethincyanine **S1** bis **S19** und Squaraine **S20** bis **S22** wurden von FEW Chemicals GmbH zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die Angabe der Herstellerbezeichnung und der chemischen Struktur, sowie eine Erläuterung der strukturellen Unterschiede sind in Kapitel 4.1.1 in Abbildung 34 und Tabelle 6 beschrieben. Die Heptamethincyanine finden wie in Kapitel 2.2.4 erwähnt in der CtP-Technologie zur radikalischen Photopolymerisation Anwendung [IWAI 07, KUNI 14b, SIMP 09, SIMP 11, STRE 14]. Die Auswahl der Heptamethincyanine erfolgte aufgrund der großen Anzahl der Strukturvariationen, die vom Hersteller für eine Optimierung der Löslichkeit in den eingesetzten Monomeren vorgenommen wurden.

3.2.3 Initiatoren

Die Iodoniumverbindungen mit dem Bis(tert-butylphenyl)iodoniumkations (**tBPI**⁺) und den jeweiligen Anionen, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (**NTf₂**⁻), Tetraphenylborat (**BPh₄**⁻), Chlorid (**Cl**⁻) und Bromid (**Br**⁻) in Abbildung 31 waren im Labor verfügbar und wurden über eine bereits beschriebenen Synthese hergestellt [BRÖM 15]. Das **tBPI**⁺ mit Hexafluorophosphat (**PF₆**⁻) als Anion wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Das Iodoniumsalz Iso-propylphenyl-methyliodonium tetrakis-(pentafluoro-phenylborat) **iPPMPI-B(PhF₅)₄** und 1,3,5-Triazin-2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl) (**Triazin A**) wurden von TCI-Chemicals bezogen. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, sind diese Substanzen als Initiatoren in einem photosensibilisierten Initiierungsmechanismus zur Bildung von Kationen und Radikalen nach Abbildung 2 und 5 geeignet [KABA 10, KABA 12, KARA 05, PACZ 01, CRIV 09, NECK 95a, YAGC 10]. Die Iodoniumsalze mit den Anionen **BPh₄**⁻ und **B(PhF₅)₄**⁻ eignen sich aufgrund der geringen Koordination als Initiatoren unter anderem für die kationische Polymerisation [CAST 96, MARU 99, TOBA 99]. Das **tBPI-NTf₂** zeigt bei der radikalische Polymerisation wegen einem hohen Vermögen zur Dissoziation in den Acrylaten eine hohe Reaktivität [BRÖM 15].

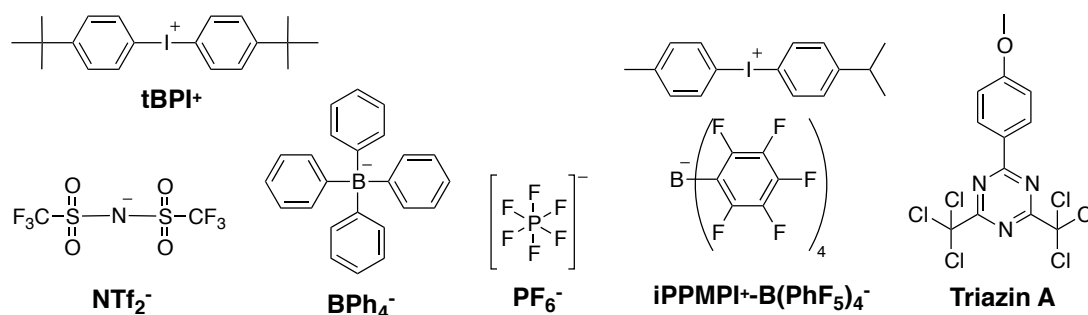


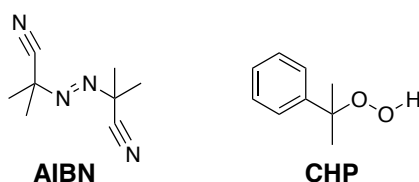
Abbildung 31 Strukturformeln der verwendeten Initiatoren

Die Iodoniumsalze **iPPMPI⁺-B(PhF₅)₄**⁻, **tBPI-BPh₄** und **tBPI-PF₆** sind kommerziell erhältliche Initiatoren, die bereits in der Beschichtungstechnologie eingesetzt werden. **tBPI-NTf₂** wurde bereits in vorherigen Untersuchungen synthetisiert und zeigt eine hohe Löslichkeit in den Monomeren und Effizienz als Initiator [BRÖM 15]. Die Potentiale der Verbindungen sind in Tabelle 5 dargestellt. Diese dienen zu einer Abschätzung der Reaktivität des NIR-Initiatorsystems mit den verwendeten Sensibilisatoren in Kapitel 4.1.1.3. Bei den oxidierbaren Anionen **BPh₄**⁻ und **B(PhF₅)₄**⁻ ist die Verwendung in einem Mechanismus, wie in Kapitel 2.1.1 Abbildung 5 dargestellt, möglich.

Tabelle 5 Mittels Cyclovoltammetrie gemessene Reduktions (E_{Red})- und Oxidationspotentiale (E_{Ox}) der Initiatoren

Initiator	E_{Ox}	E_{Red}
tBPI⁺	kein	-0,54 V \pm 0,03 V
iPPMPI⁺	kein	-0,18 V \pm 0,03 V
Triazin A	kein	-0,77 V \pm 0,03 V
PF₆⁻	kein	kein
NTf₂⁻	kein	kein
BPh₄⁻	+0,94 V \pm 0,03 V	kein
B(PhF₅)₄⁻	+1,09 V \pm 0,03 V	kein

Cumolhydroperoxid (**CHP**) und Azobisisobutyronitril (**AIBN**) in Abbildung 32 wurden von Sigma-Aldrich bezogen und ohne Aufarbeitung verwendet. Die thermischen Initiatoren wurden für die radikalische Polymerisation der Pulverlacke als Referenz und Charakterisierung der gebildeten Polymernetzwerke der Präpolymere eingesetzt. Die Initiatoren wurden aufgrund der Zerfallstemperatur, gegeben über die Halbwertszeit bei der innerhalb von 10 Stunden die Hälfte der Stoffmenge des Initiators zerfällt $T_{1/2,10h}$ (**AIBN** $T_{1/2,10h} = 76\text{ °C}$, **CHP** $T_{1/2,10h} = 135\text{ °C}$ [GERM 07]) ausgewählt, damit eine Polymerisation unter Generierung der Radikale im ausreichenden Maß oberhalb der Schmelztemperatur der Präpolymere (**UVE3003** und **P3307** $T > 90\text{ °C}$) einsetzt.

**Abbildung 32** Strukturformeln der verwendeten thermischen Initiatoren

3.2.4 Pigmente

Das Rotpigment Eisen(III)oxid (**Fe₂O₃**) wurde als Bayferrox 130M von der Lanxess Deutschland GmbH, das Weißpigment Titandioxid (**TiO₂**) als Kronos 2190 von Kronos International, Kobaltblau (**CoAl₂O₄**) als Heucodur 2R von Heubach und das Blaupigment Kupferphthalocyanin (**Cu-Phthal**) in Abbildung 33 als Heliogenblau D6900 von der BASF Pigment GmbH zur Verfügung gestellt. Diese Pigmente stellen in der Beschichtungstechnologie üblicherweise eingesetzte Vertreter dar. Die Auswahl wurde so getroffen, dass sowohl Pigmente mit einer hohen Absorption im NIR-Bereich, als auch Pigmente mit hohem und geringem Lichtstreuungsverhalten vorhanden waren.

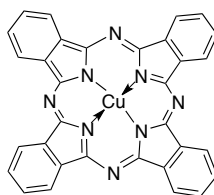


Abbildung 33 Strukturformel des Kupferphthalocyaninpigments Heliogenblau D6900

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung des NIR-Initiatorsystems

Das Initiatorsystem besteht aus einem Sensibilisator der in Kombination mit einem radikalbildenden Initiator, den Elektronenakzeptor, mittels Elektronentransfer (vergleiche Kapitel 2.1.1 Abbildung 2, links und Abbildung 5) Radikale und Kationen bildet. Die Untersuchung des Initiatorsystems besteht aus einer eingehenden Analyse verschiedener Sensibilisatoren aus der Verbindungsklasse der Heptamethincyanine und Squaraine mit Absorption im Bereich des NIR. Die Variation der chemischen Struktur dieser Verbindungen ist auf unterschiedliche Weise, wie im Überblick in Abbildung 34 und Tabelle 6 erkennbar, möglich. Im weiteren Verlauf werden die Einflüsse dieser Sensibilisatoren auf die Reaktivität der Initiatorsystemen in den Monomeren, die üblicherweise in der Anwendung als Reaktivverdünner zum Einsatz kommen, untersucht.

4.1.1 Untersuchung der Sensibilisatoren

Für die Untersuchung der Sensibilisatoren wurde eine Auswahl von Heptamethincyanin- und Squarainverbindungen zusammengestellt. Diese wurde hinsichtlich einer hohen Überlappung der Absorption des Sensibilisators mit dem Emissionsbereich der NIR-LED-Arrays und Diodenlaser getroffen. Die NIR-LED-Arrays decken einen Absorptionsbereich vom sichtbaren Bereich bis in den NIR-Bereich der elektromagnetischen Strahlung ab.

Neben der Bestimmung der Absorption wurden Messungen zur Löslichkeit, der Fluoreszenzquantenausbeute, des Redox-Potentials und der Bildung von Photoprodukten bei Bestrahlung in Kombination mit den oxidierenden Initiatoren vorgenommen. Diese haben Einfluss auf die Effizienz und Reaktivität des NIR-Initiatorsystems. Die in Abbildung 34 und Tabelle 6 dargestellten chemischen Strukturen der Verbindungen liefern eine hohe Variabilität, die letztendlich einen Einfluss auf die Eigenschaften der Absorption und Fluoreszenz, den elektrochemischen Eigenschaften und der Löslichkeit in den Monomeren und Präpolymeren hat. Die Heptamethincyanine lassen sich anhand der Unterscheidung des Restes R_2 an dieser Stelle in die Klassen der Barbiturate (**S1-S5**) und einem Thiobarbiturat (**S6**), den Phenyltetrazolthioethern (**S7-S11**) und den Phenyltioethern (**S12+S13**) einteilen. Die Cyanine **S15** bis **S19** sind eine Auswahl von Absorbern, die in diesem Fall zu einer Gruppe von Verbindungen zusammengefasst werden deren Absorptionsmaximum > 900 nm beträgt. Die Konjugationslänge der Doppelbindungen

unterscheidet sich bei diesen Sensibilisatoren nicht von den Typen **S1** bis **S14**. Die bathochrome Verschiebung der Absorption ist auf die Variation der chemischen Struktur durch auxochrome Effekte zurückzuführen. Die (Thio-)Barbiturate unterscheiden sich von den anderen Gruppen durch den neutralen Charakter der chemischen Verbindung. Es ist möglich, analog wie in Abbildung 35 am Beispiel des **S1**, verschiedene isomere Grenzzustände für diese Strukturen zu formulieren, bei denen sich Partialladungen im Molekül ausbilden oder das Molekül neutral vorliegt [STUR 93]. In der Literatur werden oft nur zwei mesomere Grenzformeln formuliert, was zur Beschreibung dieser Verbindungen unzureichend ist.

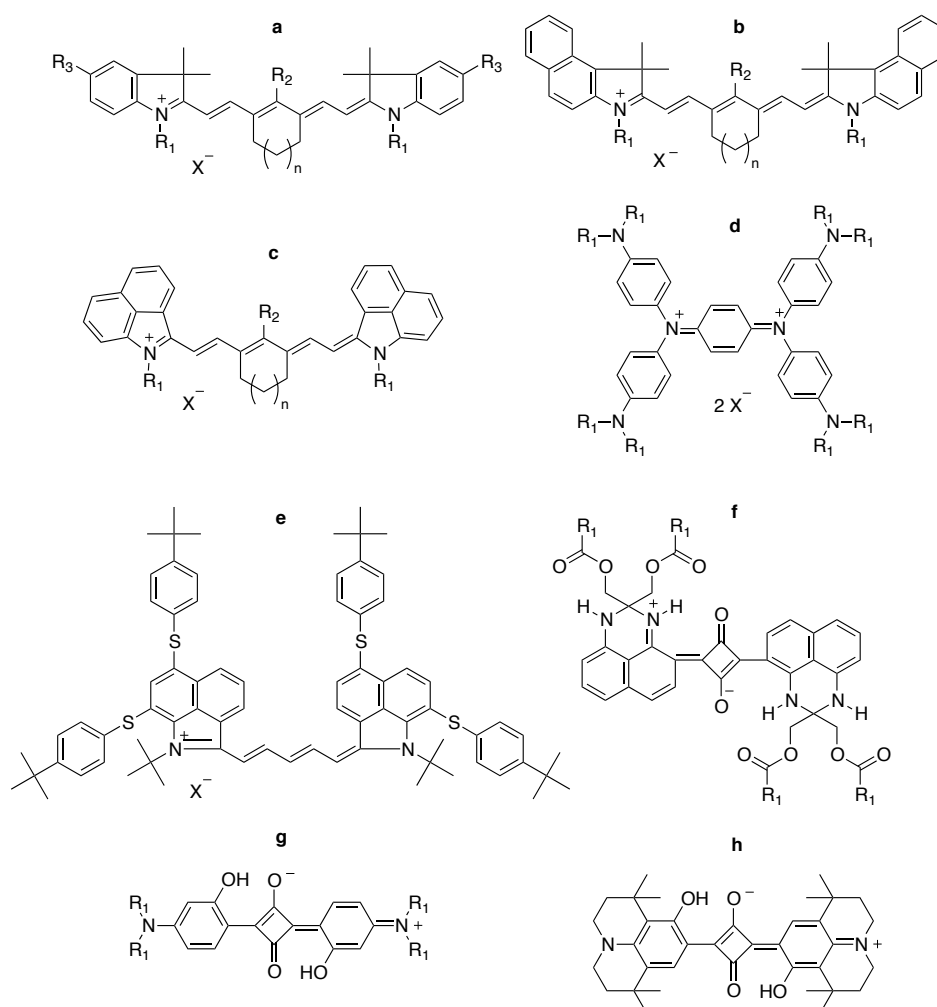


Abbildung 34 Chemische Strukturen der eingesetzten Absorber **S1** bis **S22** (siehe auch Tabelle 6)

Dahingegen existiert eine Vielzahl an mesomeren Grenzstrukturen bei Heptamethincyanine. Die Partialladung ist somit delokalisiert. Die Squarainverbindungen (**S20-S22**) zählen mit der antiauxochromen quaternären Ammoniumgruppe und der auxochromen tertiären Aminogruppe zu den Cyaninen und wirken ebenfalls wie **S1** bis **S6** aufgrund des Ladungsausgleichs innerhalb des Moleküls nach außen neutral.

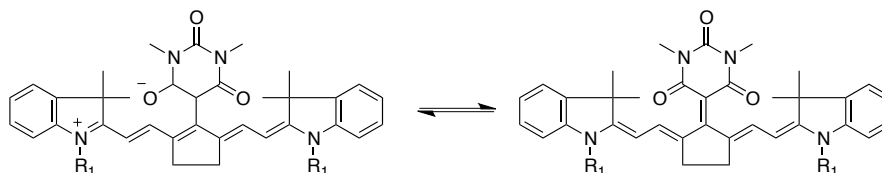


Abbildung 35 Darstellung der isomeren Grenzzustände der (Thio-)Barbiturattypen der Cyaninverbindungen am Beispiel von **S1**

4.1.1.1 Absorptionsspektren und Fluoreszenz der Absorber

Die Absorptionsspektren der Absorber in **TMPTA** wurden zwischen Quarzglasobjektträgern mit einem Spacer von 50 μm mit einer Massekonzentration 0,5 g/L¹ aufgenommen (Abbildung 36). Die Absorption der unterschiedlichen Sensibilisatoren deckt ein Spektrum 600 nm bis in den NIR-Bereich bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm ab. Dieser Absorptionsbereich kann durch die Emission der NIR LEDs (LED-750, LED-790, LED-830, LED-850 und LED-940, vgl. auch Abbildung 53) abgedeckt werden. Die Absorber zeigen ein primäres Maximum und ein mehr oder minder ausgeprägtes sekundäres Maximum im kurzwelligeren Wellenlängenbereich. Diese Maxima lassen sich durch die 0-0 und 0-1 Übergänge der photonischen Anregung (vgl. Abbildung 7) erklären. Bei einem Großteil der Absorber zeigt sich ein tertiäres Maximum des 0-2 Übergangs, das aufgrund der Überlagerung der Schwingungsbeiträge des 0-0 und 0-1 Übergangs lediglich als Schulter ausgeprägt ist.

Auffällig sind die Unterschiede der Absorption der Squaraine **S21** und **S22**, die im Vergleich zu den Spektren der anderen Absorber eine kleinere Peakbreite aufweisen und dessen sekundäres Maximum von deutlich geringerer Intensität ist. Die Absorptionsbanden zwischen den Heptamethincyaninen sind aufgrund von strukturellen Unterschieden verschieden. Besonders markante Beispiele sind das Barbiturat **S3**, dessen Absorptionsmaximum durch die Chloratome als Substituenten im Vergleich zu den anderen Barbituraten bathochrom verschoben ist. Beim **S11** ist dessen Absorption im Vergleich zu den Phenyltetrazolthioethern **S7** bis **S10** bathochrom verschoben. Diese Verschiebung lässt sich wohl auf den Einfluss des Benzindolrestes zurückführen. Die Absorption der Sensibilisatoren **S15** bis **S19** ist durch weitere Einflüsse deutlich bathochrom verschoben, so dass diese lediglich eine geringe Absorption im sichtbaren Bereich aufweisen. Diese Sensibilisatoren sind

¹ Bei **S6**, **S13**, **S15**, **S17**, **S18**, **S21** und **S22** wurde die Löslichkeitsgrenze gewählt (vgl. Abbildung 38)

somit im NIR-Initiatorsystem auch unter Raumlichtbedingungen stabil, da keine Anregung erfolgt und somit keine Polymerisation initiiert wird.

Tabelle 6 Chemische Strukturen der eingesetzten Absorber (siehe auch Abbildung 34); ^aHerstellerbezeichnung des Zulieferers FEW Chemicals GmbH

	Name ^a	Struktur	R ₁	R ₂	R ₃	X ⁻	n
S1	S0322	a	CH ₃		H	-	0
S2	S2459	a	CH ₂ CH ₃		H	-	1
S3	S2395	a	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃		Cl	-	1
S4	S0325	b	CH ₃		-	-	0
S5	S2265	b	CH ₂ CH ₃		-	-	1
S6	S2344	b	CH ₂ CH ₃		-	-	1
S7	S0507	a	CH ₃		H	Cl ⁻	1
S8	S2383	a	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃		Cl	Cl ⁻	1
S9	S2389	a	CH ₂ CH ₃		Cl		1
S10	S2391	a	CH ₂ CH ₃		Cl		1
S11	S2468	b	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃		-	$\left[\text{N} \left(\text{O} \right)_2 \text{S} \left(\text{CF}_3 \right)_2 \right]^-$	1
S12	S0750	a	CH ₃		H	Cl ⁻	1
S13	S2024	a	CH ₃		H	$\left[\text{B} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_4 \right]^-$	1
S14	S2326	a	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	$\left[\text{SbF}_6 \right]^-$	1
S15	S2269	c	CH ₂ CH ₃		-		1
S16	S0991	c	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		-		1
S17	S2007	c	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		-	$\left[\text{BF}_4 \right]^-$	0
S18	S0455	d	-	-	-	$\left[\text{SbF}_6 \right]^-$	-
S19	S2470	e	-	-	-	$\left[\text{N} \left(\text{O} \right)_2 \text{S} \left(\text{CF}_3 \right)_2 \right]^-$	-
S20	S0821	f	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-	-	-	-
S21	S2084	g	CH ₂ CH ₃	-	-	-	-
S22	S2087	h	-	-	-	-	-

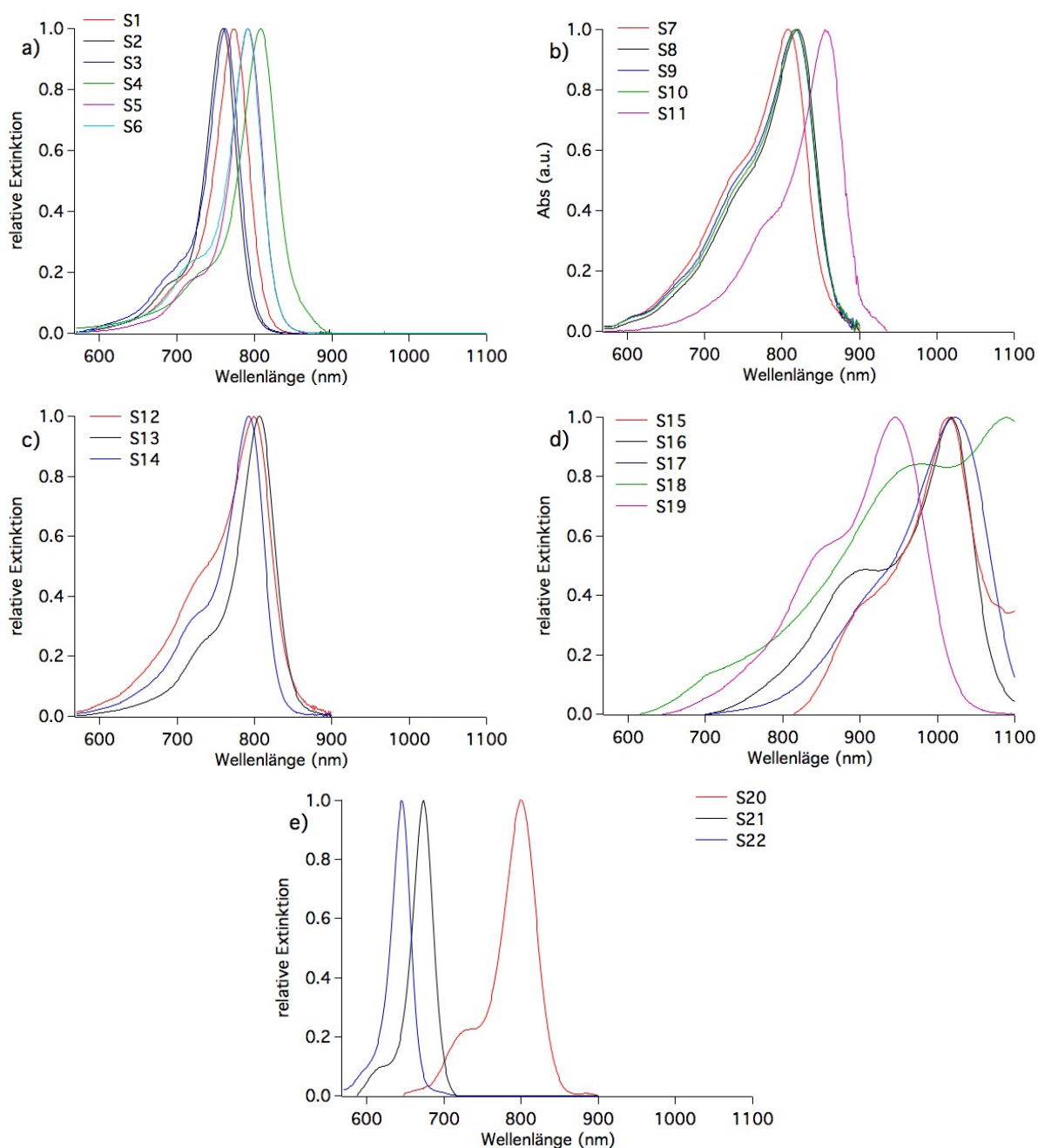


Abbildung 36 Relative Extinktion der Absorber bei einer Massekonzentration von 0,5 g/L^a in **TMPTA**; a) Heptacyaninverbindung mit Barbiturat- bzw. Thiobarbituratgruppe in *meso*-Position; b) Heptacyaninverbindung mit Phenyltetrazolthioethergruppe in *meso*-Position; c) Heptacyaninverbindung mit Phenylthioethergruppe (**S11**, **S12**) und Imidazolgruppe (**S14**) in *meso*-Position; d) Absorber mit Absorptionsmaximum > 900nm; e) Squaraine; ^abei **S6**, **S13**, **S15**, **S17**, **S18**, **S21** und **S22** Löslichkeitsgrenze als Massekonzentration gewählt

Bei den Phenyltetrazolthioethern (**S7-S11**) und den Absorbern **S12**, **S15** und **S16** ist eine vergleichsweise stärkere Intensität des 0-1 Überganges zu beobachten. Ein Vergleich der Absorptionsspektren dieser Absorber in Methanol bei niedrigerer Konzentration zeigt eine Diskrepanz zwischen dem Verhältnis der Intensitäten des primären und sekundären Überganges in den beiden Medien (Abbildung 36). Dies ist ein Indiz für das Vorliegen von H-Aggregaten bei höheren Absorberkonzentrationen und **TMPTA** als umgebendes Medium. Die Abhängigkeit der Bildung von H-Aggregaten von der Konzentration des Cyanins ist bereits bei anderen Cyaninen

beschrieben [EMER 67, HERZ 77, WEST 65]. Dabei verschieben Dimere die Absorption im Vergleich zum Absorptionsmaximum hypsochrom um eine Wellenzahl von 1400 cm^{-1} . Das Maximum überlagert somit mit der Absorption des 0-1 Überganges. Trimere oder höhere Aggregate würden eine stärkere hypsochrome Verschiebung bewirken und sind bei Betrachtung der Vis/NIR-Spektren dieser **Sens** nicht zu identifizieren. Dies wird durch Abbildung 37 rechts bei der Absorption von den chemisch ähnlichen **S15** und **S16** verdeutlicht, dessen Vis/NIR-Spektren aufgrund begrenzter Löslichkeit des **S15** in unterschiedlichen Konzentrationen in **TMPTA** aufgenommen wurden. Dabei deutet das Spektrum von **S16** auf vorliegende Dimere hin [WEST 65]. Diese Aggregate beeinflussen die Effizienz des Initiatorsystems und setzen die Bildung initiiender Spezies herab, da eine zum Elektronentransfer konkurrierende Desaktivierung über innere Umwandlung auftritt.

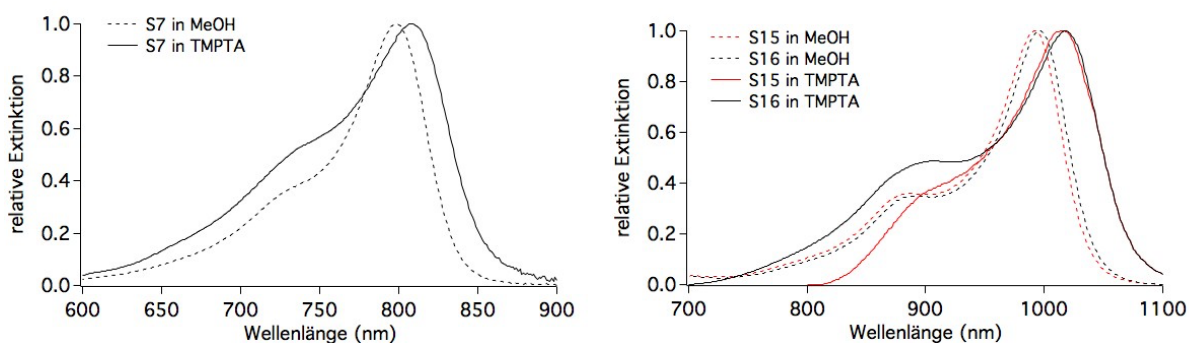


Abbildung 37 Vergleich der normierten Absorptionsspektren der NIR-Absorber **S15**, **S16** (rechts) und **S7** (links) in Methanol und **TMPTA**

Die Fluoreszenz der Absorber hat einen Einfluss auf die photochemische Reaktion mit dem Initiator. Die Desaktivierungsprozesse des angeregten Absorbers stehen in Konkurrenz zum Elektronentransfer. Die strahlungslose Desaktivierung über innere Umwandlung läuft deutlich schneller ($\tau_{IC} \sim 10^{-12}\text{ s}$) als die Elektronentransferreaktion ab [BECK 91c, WÖHR 98d], weshalb die Wahrscheinlichkeit für die photochemische Reaktion vernachlässigbar gering ist. Die Lebensdauer des S_1 liegt im Sub-Nanosekundenbereich. Deshalb hat dieser Zustand eine höhere Wahrscheinlichkeit mit dem Akzeptor zu reagieren, als weiter höher angeregte Zustände. Somit ist die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzlebenszeit der Absorber in Tabelle 7 eine Größe, die bei der Diskussion der Reaktivität der Absorber in der sensibilisierten Photoreaktion zu beachten ist. Diese wurden in externen Arbeiten untersucht und die Vorgehensweise ist in der Literaturstelle [SCHM 16a] beschrieben.

Aufgrund der Fluoreszenzlebenszeit in den Bereich von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ bis $5 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ ist das Ablaufen des Elektronentransfers als konkurrierender Prozess möglich. Die Barbiturate haben eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als die Phenyltetrazolthioether und Phenylthioether, die einen ähnlichen Absorptionsbereich

mit Absorptionsmaxima zwischen 770 nm und 850 nm aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit der Elektronentransferreaktion ist mit der Fluoreszenzquantenausbeute verknüpft, da eine geringe Quantenausbeute eine hohe Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung bedeutet. Somit ist zu erwarten, dass die Barbiturate im Vergleich zu **S7** bis **S14** eine höhere Effizienz als **Sens** aufweisen. Das Squarain **S20** zeigt bei ähnlicher Anregungsenergie eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute. Die Absorber mit einem Absorptionsmaximum > 900nm nahezu keine Fluoreszenz. Das ist auf die geringere Energiedifferenz der Orbitale im Grund- und angeregten Zustand zurückzuführen, die eine effiziente Kopplung der Schwingungszustände von S_0 und S_1 ermöglichen. Deshalb ist eine strahlungslose Desaktivierung bevorzugt und eine Elektronentransferreaktion ist somit unwahrscheinlich [SCHM 16a].

Tabelle 7: Maximum des Absorptionsspektrums λ_{\max}^{abs} ; Maximum des Fluoreszenzemissionsspektrums λ_{\max}^{fluo} , Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{fluo} , Halbwertszeiten τ_F und Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_F der Absorber in Methanol; ^aFluoreszenzemissionsspektrum teilweise außerhalb des Detektorbereiches; ^bkeine Messwerte bestimmt

Absorber	λ_{\max}^{abs} (MeOH)	λ_{\max}^{fluo} (MeOH)	Φ_{Fluo} (MeOH)	τ_F	k_F
S1	777 nm	800 nm	14,7 %	^b	^b
S2	756 nm	778 nm	10,4 %	^b	^b
S3	764 nm	787 nm	13,0 %	325 ps	0.39 ps ⁻¹
S4	811 nm	834 nm	13,0 %	526 ps	0.26 ps ⁻¹
S5	792 nm	814 nm	13,0 %	520 ps	0.26 ps ⁻¹
S6	793 nm	815 nm	16,0 %	545 ps	0.30 ps ⁻¹
S7	798 nm	823 nm	6,0 %	252 ps	0.23 ps ⁻¹
S8	812 nm	838 nm	8,0 %	324 ps	0.25 ps ⁻¹
S9	809 nm	833 nm	4,3 %	^b	^b
S11	844 nm	866 nm	1,8 %	^b	^b
S13	793 nm	817 nm	6,7 %	^b	^b
S14	785 nm	805 nm	19,0 %	593 ps	0.32 ps ⁻¹
S16	997 nm	^a	<10 ⁻³ % ^a	^b	^b
S17	995 nm	^a	<10 ⁻³ % ^a	^b	^b
S18	1064 nm	^a	<10 ⁻³ % ^a	^b	^b
S19	946 nm	986 nm	10 ⁻² %	^b	^b
S20	800 nm	827 nm	2,0 %	198 ps	0.13 ps ⁻¹
S21	667 nm	683 nm	69,1 %	^b	^b

4.1.1.2 Löslichkeit der Absorber in den Monomeren

Die Löslichkeit des Sensibilisators in den Monomeren und Präpolymeren ist ein entscheidendes Kriterium, um eine hohe optische Dichte des Initiatorsystems im Medium zu erzielen. Die Löslichkeit ist in den Monomeren über eine Abtrennung des

ungelösten **Sens** in einer gesättigten Lösung und anschließender Quantifizierung bestimmbar. In den festen Präpolymeren **UVE3003**, **P3307** und dem flüssigem Harz **UDMA-TMHDI** stellt vor allem die hohe Viskosität eine Schwierigkeit bei der Abtrennung des ungelösten **Sens** dar, weshalb eine Bestimmung der Löslichkeit in solchen Medien nicht möglich war.

Die chemischen Struktureinflüsse beeinflussen die Löslichkeit in den Monomeren wegen der Änderung der Polarität. Dabei ergibt sich durch die Vielzahl der Variationsmöglichkeiten der chemischen Strukturen eine Bandbreite an Einflussfaktoren. Es ergeben sich Unterschiede der Löslichkeit durch Änderung des Anions des Absorbers. Dies ist an der unterschiedlichen Löslichkeit von **S9** und **S10**, die das gleiche Kation besitzen und sich durch das Anion unterscheiden (Abbildung 38), erkennbar. Das hat weiterhin zur Folge, dass in den eingesetzten Medien eine Umsalzung des Absorbers durch das Anion anderer ionischer Verbindungen, wie zum Beispiel des Initiators, möglich ist [SIMP 11]. Die Umsalzung verläuft dabei wie in Gleichung 27 dargestellt über Bildung von Ionenpaaren des Sensibilisators mit den Anionen des Initiators In^+ und das Ausfällen, falls das Ionenpaar im Medium unlöslich ist. Die zwitterionischen Verbindungen (**S1-S6**, **S20**) erfüllen nur für **S2** und **S5** den Anspruch einer hohen Löslichkeit, obwohl durch das Fehlen des Anions und dem neutralen Charakter der Verbindungen eher eine hohe Löslichkeit in dem unpolaren **TMPTA** zu erwarten wäre.

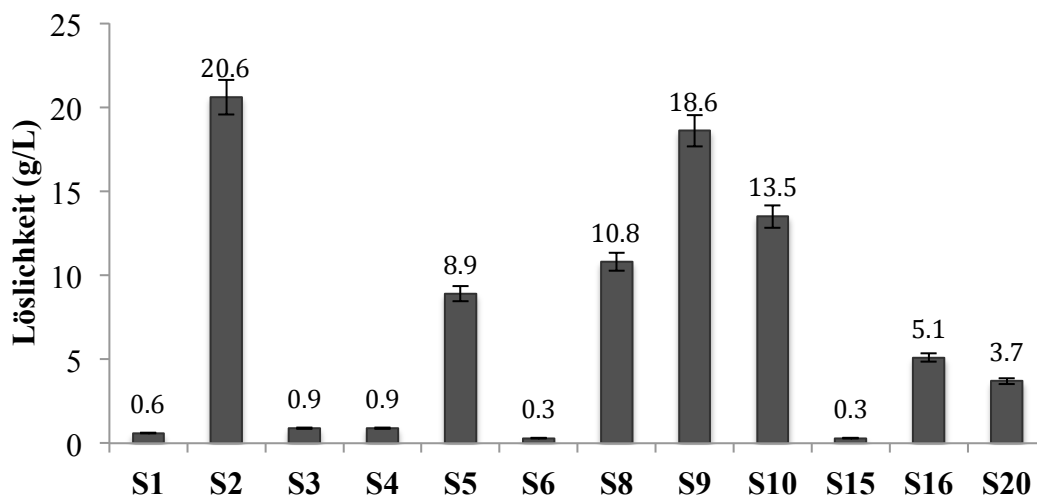


Abbildung 38 Löslichkeit der Absorber in **TMPTA** nach Homogenisierung der Probe über eine Dauer von 30 Minuten im Ultraschallbad



Vielmehr scheinen andere Struktureinflüsse einen größeren Effekt auf die Löslichkeit zu haben. So ist bei den Absorbern **S5** und **S6** lediglich die Variation vom Barbiturat- zum Thiobarbituratrest ausschlaggebend. Auch Änderungen der Kettenlänge der

Alkylreste können einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit haben, wie die Werte von **S15** (R_2 =Ethyl) und **S16** (R_2 =Butyl) zeigen. Diese Struktureigenschaften können eine höhere Löslichkeit bedingt durch eine Modifikation der Polarität zur Folge haben. Trotzdem ist bei der Vielschichtigkeit der Problematik zu beachten, dass auch Konformationsänderungen, beispielsweise durch den Einfluss der Größe des Kohlenstoffringes (Tabelle 5; $n=0$ und $n=1$) im konjugierten Doppelbindungssystem, die Löslichkeit beeinflussen. [SCHM 16a]. Das Cyclopenten verursacht eine planare Ausrichtung und eine starre Molekülstruktur, während beim Cyclohexen hingegen eine Verdrehung des Moleküls und eine geometrische Anordnung mit höherer Flexibilität möglich ist. Im Vergleich zur planaren Ausrichtung ist somit eine bessere Löslichkeit möglich.

4.1.1.3 Elektrochemische Potentiale der Absorber

Der Elektronentransfer vom angeregten Sensibilisator zum Initiator findet statt, wenn die thermodynamische Bedingung einer negativen freien Enthalpie ΔG_{ET} für die Reaktion gegeben ist. Diese wird durch die in Gleichung 28 angegebene Abhängigkeit von dem Oxidationspotential des Sensibilisators E_{Ox} , dem Reduktionspotential des Initiators E_{Red} und der Anregungsenergie E_{00} berechnet [REHM 69, REHM 70]. F ist die Faradaykonstante ($96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$), h das Planck'sche Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), N_A der Avogadro Konstanten, c_{Vak} die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und λ die Wellenlängen im Maximum der absorbierten Strahlung.

$$\Delta G_{ET} = F \cdot (E_{Ox} - E_{Red}) - E_{00} \quad \text{mit} \quad E_{00} = \frac{h \cdot c_{Vak}}{\lambda} \cdot N_A \quad \text{Gl. 28}$$

Die Potentiale der Absorber (E_{Ox} , E_{Red}) wurden mittels cyclovoltammetrischer Messungen bestimmt. Die Berechnung von ΔG_{ET} in Tabelle 8 mit den Messwerten des E_{Red} für das **tBPI**⁺ und dem **Triazin A** ermöglicht eine Prognose über den Elektronentransfer zwischen den beiden Spezies. Die Berechnung zeigt in den meisten Fällen eine negative freie Enthalpie für den Elektronentransfer, weshalb die Sensibilisierung mit dem NIR-Absorber prinzipiell thermodynamisch möglich ist. Bei den Absorbern **S16**, **S18** und **S19** ist ein Elektronentransfer thermodynamisch nicht begünstigt, wobei jedoch die Möglichkeit besteht durch energiereichere Strahlung auch im Falle von geringfügig endothermen Prozessen vor allem beim Einsatz von Laserstrahlung die photochemische Reaktion zu induzieren.

Die Squaraine **S21** und **S22** zeigen bis zu einem Spannungsbereich von +2 V keine Oxidation und sind somit nicht als Sensibilisatoren für die Photopolymerisation befähigt. Dies wird später in Kapitel 4.1.2.1 bei der Untersuchung der radikalischen Polymerisation der Monomere mit dem NIR-Initiatorsystem gezeigt.

Tabelle 8 Elektrochemische Potentiale der Absorber und Berechnung der Freien Enthalpie des Elektronentransfers zum **tBPI⁺** ($E_{\text{Red}} = -0,54 \text{ V}$) und **Triazin A** ($E_{\text{Red}} = -0,77 \text{ V}$)

Sens	E_{ox}	E_{red}	$\lambda_{\text{max}}(\text{TMPTA})$	$\Delta G_{\text{ET}}(\text{tBPI}^+)$	$\Delta G_{\text{ET}}(\text{Triazine A})$
S1	+0,40 V	-0,80 V	774 nm	-63,9 kJ/mol	-41,8 kJ/mol
S2	+0,41 V	-0,86 V	759 nm	-66,0 kJ/mol	-43,8 kJ/mol
S3	+0,52 V	-0,82 V	763 nm	-54,6 kJ/mol	-32,4 kJ/mol
S4	+0,42 V	-0,87 V	808 nm	-55,5 kJ/mol	-33,3 kJ/mol
S5	+0,48 V	-0,97 V	792 nm	-52,7 kJ/mol	-30,5 kJ/mol
S6	+0,49 V	-1,11 V	792 nm	-51,7 kJ/mol	-29,6 kJ/mol
S9	+0,61 V	-0,52 V	817 nm	-35,5 kJ/mol	-13,3 kJ/mol
S10	+0,64 V	-0,52 V	817 nm	-32,6 kJ/mol	-10,5 kJ/mol
S11	+0,56 V	-0,57 V	856 nm	-33,7 kJ/mol	-11,5 kJ/mol
S12	+0,75 V	-0,49 V	799 nm	-25,3 kJ/mol	-3,1 kJ/mol
S13	+0,60 V	-0,60 V	807 nm	-38,3 kJ/mol	-16,1 kJ/mol
S16	+0,66 V	-0,34 V	1018 nm	-1,8 kJ/mol	+20,4 kJ/mol
S17	+0,61 V	-0,34 V	994 nm	-9,5 kJ/mol	+12,7 kJ/mol
S18	+0,65 V	-1,19 V	1090 nm	+5,0 kJ/mol	+27,2 kJ/mol
S19	+0,69 V	-1,01 V	946 nm	7,8 kJ/mol	+14,4 kJ/mol
S20	+0,80 V	-0,59 V	799 nm	-20,5 kJ/mol	+1,7 kJ/mol
S21	keine Ox.	-1,09 V	674 nm	---	---
S22	keine Ox.	-1,18 V	646 nm	---	---

4.1.1.4 Untersuchung der Produkte nach photoinduziertem

Zerfall der Sensibilisatoren

Bei der Bestrahlung der gelösten Absorber in Gegenwart eines Initiators mit NIR-Licht ist bei **S1** bis **S6** eine Verfärbung von cyan oder grün gefärbten Lösungen zu gelben, braunen oder roten Produkten zu erkennen. Dabei nimmt die Absorptionsbande der Sensibilisatoren ab, wie in den Spektren von **S1** und **S5** zu erkennen ist (Abbildung 39). Es entstehen neue Absorptionsbanden geringerer Intensität, die in der Regel hypsochrom teilweise aber auch abhängig vom Absorber bathochrom verschoben sind. Bei den photonisch induzierten Reaktionen des Absorbers mit dem Initiator findet somit ein Ausbleichen des Absorbers statt. Die Ursache ist im Elektronentransfer vom **Sens^{*}** zum Initiator zu sehen, wobei das kurzlebige Kationenradikal **Sens^{•+}** unter Bildung gelb und braun gefärbter Photoprodukte zerfällt [SCHM 16a].

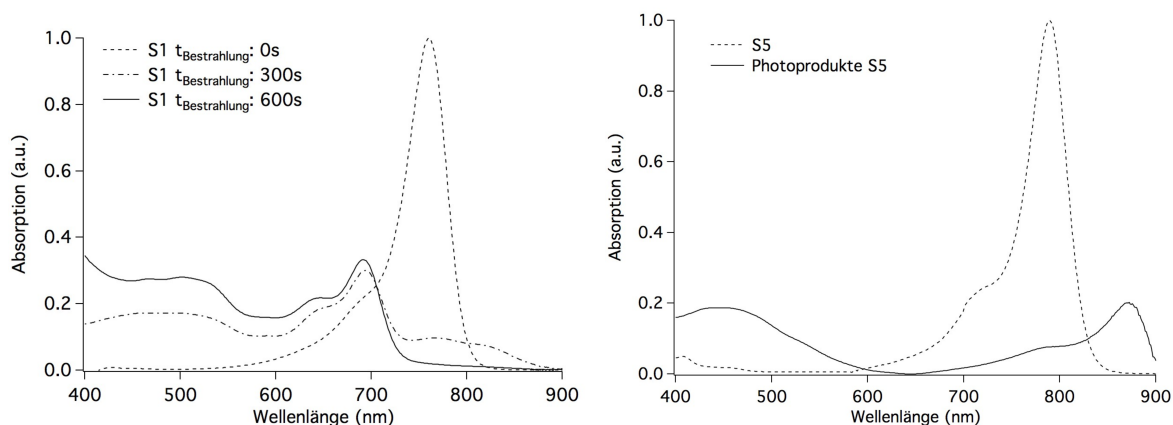


Abbildung 39 Absorptionsspektren von **S1** und **S5** und dessen Photoproducte bei photoinduziertem Zerfall mit **tBPI-NTf₂** und NIR-Bestrahlung (LED-790; $I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), links: zeitabhängige Änderung der Absorptionsbanden des **S1** bei Bestrahlung;

Eine starke Tendenz zum Ausbleichen zeigen die (Thio-)barbiturate, während **S7** bis **S22** länger stabil bleiben beziehungsweise kein Ausbleichen zeigen. Die Photoproducte des **S1** und **S2** nach NIR-Bestrahlung mit **tBPI-NTf₂** wurden über Massenspektroskopie-Messungen gekoppelt mit einer Trennung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie analysiert. Die Zugabe von D₂O dient der Identifizierung funktioneller Gruppen mit austauschbaren aziden Protonen, um eine genauere Zuordnung der Produkte zu ermöglichen. Jedes austauschbare Proton führt zu einer Erhöhung der Molmasse von Eins des Molekülonenpeaks. Mögliche Zerfallsprodukte sind in Abbildung 40 dargestellt, wobei die Spaltung innerhalb des konjugierten Doppelbindungssystems erfolgt und eine Reaktion mit Luftsauerstoff stattfindet. [SCHM 16a]

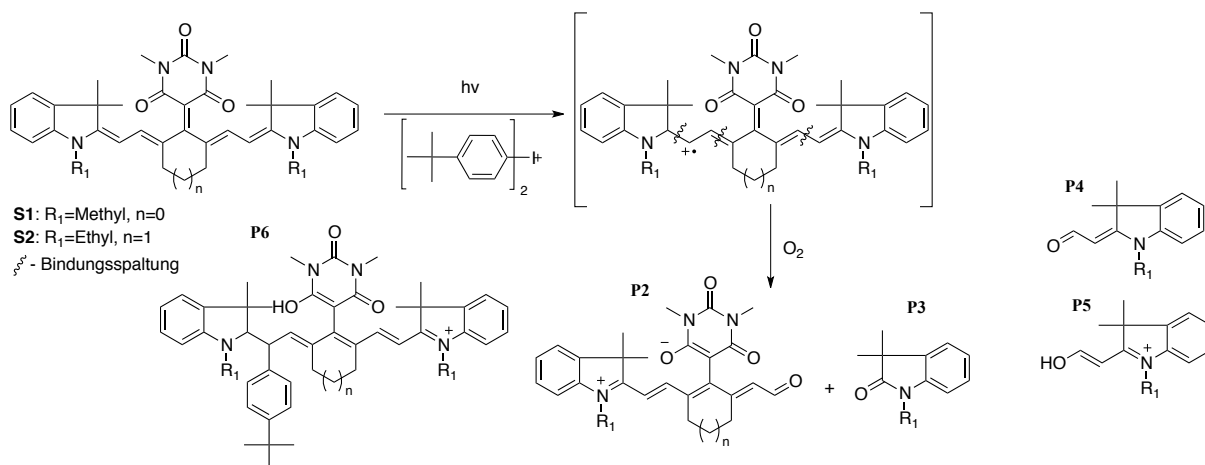


Abbildung 40 Mechanismus des Ausbleichens der Cyanine **S1** und **S2** und chemische Strukturen der Hauptzerfallsprodukte weitere Zerfallsprodukte sind im Anhang, Tabelle A1 und A2 dargestellt [SCHM 16a]

In der Literatur ist der Mechanismus des Ausbleichens von Cyaninen über die Bildung von Dioxetanen durch Reaktion des Luftsauerstoffes am konjugierten Doppelbindungssystem beschrieben [BYER 76, CHEN 98, SAMA 10]. Dabei verläuft die Reaktion des Luftsauerstoffes vornehmlich an aktiven radikalischen Zentren des

Sens⁺, das nach Elektronentransferreaktionen mit dem Initiator gebildet wird. Die Spaltung findet dabei innerhalb des konjugierten Doppelbindungssystems statt. Das Barbiturat konnte nicht als Photoprodukt gefunden werden, weshalb die Spaltung nicht in der meso-Position erfolgt. Dies konnte zudem mit Untersuchung von Photoprodukten des **S3** in der Literaturstelle [SCHM 16a] gezeigt werden. Bei diesem Sensibilisator sind die Produkte aufgrund der Zuordnung des Isomerenverhältnisses der Chloratome identifizierbar. Die Hauptprodukte sind die Indolderivate **P3** und **P4**. Die Experimente mit D₂O zeigen, dass auch Photoprodukte mit Hydroxidgruppen wie im Beispiel **P5** gebildet werden. Weitere Produkte werden auch durch eine Rekombination des **Sens**⁺ mit Arylradikalen, die durch Zerfall des **tBPI**⁺ entstehen [CRIV 78, CRIV 81a, CRIV 09, CRIV 81b], erhalten.

Die Photoprodukte zeigen, dass nach dem Elektronentransfer eine Folgereaktion zur Zersetzung des **Sens** führt. Die Arylradikale können indirekt über die Rekombinationsprodukte nachgewiesen werden. Der Nachweis zur Generierung der Kationen bei Zersetzung von **Sens**⁺ wird in Kapitel 4.2.1 diskutiert. Bei der Zersetzung des **Sens** entstehen nucleophile Produkte wie **P3**, **P4** und **P5**, die zum Abbruch der kationischen Polymerisation führen können. Diese und weitere Zerfallsprodukte absorbieren aufgrund der Zerstörung des konjugierten Doppelbindungssystems im kurzwelligeren Bereich. Als weitere Nebenprodukte finden sich Bruchstücke wie das **P2** oder Heptamethincyanine, die teilweise mehrfach durch Sauerstoff oxidiert werden. Außerdem finden sich Rekombinationsprodukte des **Sens**⁺ mit tert-Butylphenylradikalen, die durch Zerfall des **tBPI**⁺ entstehen.

Die zeitabhängigen Aufnahmen der Absorptionsbanden des **S1** in Abbildung 39 links zeigen zunächst eine Bandenbildung, die bathochrom verschoben ist und bei weiterer Bestrahlung zurückgebildet wird. Die Absorptionsbanden im kurzwelligeren Bereich gewinnen an Intensität. Dies ist vermutlich auf die Bildung von Oxidationsprodukten, wie beispielsweise **P3** bis **P4**, die zum **S2** bathochrome verschoben absorbieren, und den weiteren Zerfall dieser Produkte im folgenden Reaktionsverlauf zurückzuführen.

Die Abnahme der Absorptionsbande lässt eine kinetische Untersuchung des Ausbleichens des Absorbers über eine Anpassung an eine Reaktion (pseudo-)erster Ordnung zu. Dabei wurde aus der Extinktion im Absorptionsmaximum die Konzentrationsabnahme von **Sens** über die Dauer der Bestrahlung zweifach gemessen und die Geschwindigkeitskonstante k_{Bleichen} über eine lineare Regression nach Gleichung 29 bestimmt.

$$\ln[\text{Sens}]_t = -k_{\text{Bleichen}} \cdot t + \ln[\text{Sens}]_0 \quad \text{Gl. 29}$$

$[\text{Sens}]_t$ = Konzentration von **Sens** zum Zeitpunkt t ; $[\text{Sens}]_0$ = Konzentration von **Sens** bei Reaktionsbeginn

S5 bleicht auch ohne Photoreaktion mit einem Initiator aus, in dessen Fall jedoch k_{Bleichen} mindestens um den Faktor 5 geringer ist als die Photoreaktion zwischen **Sens** und dem Initiator. Dabei nimmt die in Abbildung 41 dargestellte Geschwindigkeitskonstante bei steigendem Masseanteil des Initiators **tBPI-PF₆** deutlich zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ausbleichens ist vom Anion des Iodoniumsalzes abhängig, was an geringeren k_{Bleichen} des **tBPI-NTf₂** in Abbildung 42 und Tabelle 9 zu erkennen ist.

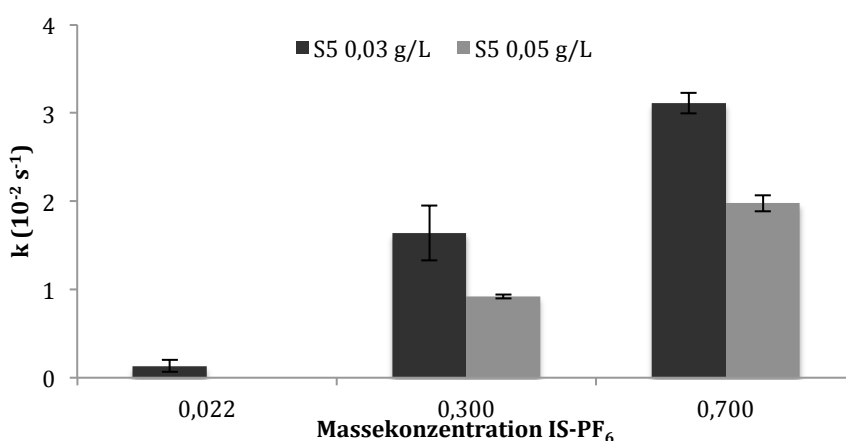


Abbildung 41 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Ausbleichens k_{Bleichen} in Abhängigkeit der Konzentrationen des Sensibilisator **S5** und des Initiators **tBPI-PF₆** bei Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

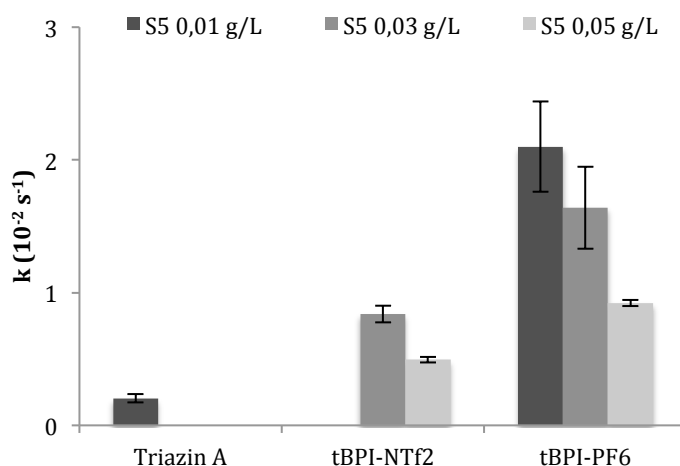


Abbildung 42 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Ausbleichens k_{Bleichen} von **S5** in Abhängigkeit des Initiators bei einer Massekonzentration von 0,3 g/L mit Bestrahlung der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Die Reaktion mit dem **Triazin A** verläuft um eine Zehnerpotenz langsamer ab, als die Photoreaktion mit dem **tBPI-NTf₂** in gleichen Konzentrationen des NIR-Initiatorsystems. Dies liegt wohl an einem weniger effizienten Elektronentransfer zwischen Sensibilisator und Initiator und resultierend der daraus langsameren Bildungsrate des oxidierten Sensibilisators **Sens⁺**. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Sensibilisatorkonzentration bei

konstanter Initiatorkonzentration lässt sich durch eine Veränderung des Verhältnisses des Sensibilisators zu Initiator erklären, wie bereits oben diskutiert. Das deutet auf eine pseudoerste Ordnung der photochemischen Reaktion des **Sens** mit dem Initiator hin.

Tabelle 9 Zusammenfassung der Daten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Ausbleichens k_{Bleichen} durch photoinduzierten Zerfall des **S5** bei Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1}$) bei unterschiedlichen Initiatoren **In**, Sensibilisator- c_{S5} und Initiatorkonzentration c_{In}

$c_{\text{S5}} (10^{-5} \text{ mol/L})$	In	$c_{\text{In}} (10^{-4} \text{ mol/L})$	$k_{\text{Bleichen}} (10^{-3} \text{ s}^{-1})$
1,75	kein	kein	0,2
1,37	Triazin A	7,11	2,0
4,10	tBPI-NTf₂	4,45	8,4
6,84	tBPI-NTf₂	4,45	5,0
1,37	tBPI-PF₆	5,58	21,5
4,10	tBPI-PF₆	0,41	1,3
4,10	tBPI-PF₆	5,58	16,4
4,10	tBPI-PF₆	13,00	31,1
6,84	tBPI-PF₆	5,58	9,2
6,84	tBPI-PF₆	13,00	20,0

Die Ergebnisse zeigen, dass der Zerfall des **Sens** durch die Photoreaktion mit dem Initiator beschleunigt ist. Der schnelle Zerfall der Barbiturate macht den Prozess des Elektronentransfers irreversibel, da der Elektronenrücktransfer weniger wahrscheinlich ist. Somit wird eine höhere Effizienz der Radikalbildung erzeugt. Die gebildeten nucleophilen Produkte können jedoch die kationische Polymerisation inhibieren.

4.1.2 Untersuchung der radikalischen NIR-Photopolymerisation

Die radikalische Photopolymerisation wurde mittels Differenzkalorimetrie der bestrahlten Proben gegenüber einem Leertiegel über den proportionalen Zusammenhang des exothermen Wärmestroms der Polymerisation ($\Delta Q/\Delta t$) und der Polymerisationsgeschwindigkeit der Reaktion verfolgt. Dabei wurde der in Referenz [BRÖM 15] beschriebene Aufbau verwendet. Die Reaktivität des Initiatorsystems kann über den Peak des Wärmestroms, der den Punkt der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit eines Monomeren darstellt, quantitativ verglichen werden, wenn die molare Polymerisationswärme bekannt ist [TIMP 87, TIMP 91, TRYS 79]. Die Integration des Wärmestroms liefert die frei werdende Wärmeenergie der Polymerisation, die eine Berechnung des Umsatzes an funktionellen Gruppen über die Literaturwerte der Polymerisationsenthalpie¹ erlauben. Aufgrund der starken

¹ $\Delta H_{\text{exo}}(\text{Acrylat}): 84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{exo}}(\text{Methacrylat}): 54,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [ANSE 94]

Intensitätsabnahme über die Weiterleitung und Teilung der Strahlung der LED Lichtquellen im y-Lichtwellenleiter wurden neben der Messungen mit der Photo-DSC von den Proben Filme mit direkter Einstrahlung des Lichts der NIR-LEDs zur Untersuchung des Umsatzes der (Meth-)Acrylatgruppen über FTIR-Analysen [ANDR 97a, JOHN 05, YANG 13, ZHAN 15a] und Netzwerkcharakterisierung über Soxhlett-Extraktionen vorgenommen.

4.1.2.1 Variation des Sensibilisators

Die radikalische Photopolymerisation der Monomeren **TPGDA** und **TMPTA** wurde mittels NIR-Photoinitierung der in Tabelle 6 angegebenen Sensibilisatoren und den Initiatoren **tBPI-NTf₂** und **tBPI-BPh₄** untersucht. Die Messungen der Reaktivität und Umsätze der Photopolymerisation wurden bei gleichen Gewichtsanteilen der verschiedenen Sensibilisatoren in den Monomeren vorgenommen. Die spektroskopischen Eigenschaften bezüglich des Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich zwischen den verschiedenen Typen nicht erheblich und vereinfachend wurde der Wert von 0,06 Gew% für den Vergleich der Photo-DSC- und FTIR-Messungen dieses Abschnittes gewählt, da eine erforderliche Bestimmung der Extinktion in den Monomeren aufgrund der hohen Viskosität volumetrisch nicht mit den im Labor vorhandenen Mitteln zu bewerkstelligen war. Weiterführende detailliertere Beschreibungen des Systems, die das Überlappungsintegral von Emission der Strahlungsquelle und Absorption der Sensibilisatoren berücksichtigen, erfolgen für den **S5** in Kapitel 4.1.3 und vergleichend für die Barbiturate **S1-S6** hinsichtlich der Kationenbildung im Lösungsmittel Aceton in Kapitel 4.3.1. In diesem Fall wird dennoch bei unterschiedlicher Konzentration der Sensibilisatoren in den Monomeren die Kationenbildung untersucht, da es nicht möglich ist sowohl die Parameter Extinktion als auch Konzentration zwischen den Sensibilisatoren konstant einzustellen.

Die Barbiturate (**S1-S6**) zeigen eine hohe Empfindlichkeit im Vergleich zu den untersuchten kationischen Sensibilisatoren, wie anhand der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomere zu erkennen ist. Die Reaktivität innerhalb der Gruppe der Barbiturate ist von der Art des Monomeren abhängig. Bedingt durch die hohe Konzentration der Acrylatgruppen im Monomer ist die Reaktivität des Initiators zur Polymerisation des **TMPTA** höher als die Reaktivität der Polymerisation des **PEG(600)DA**, **TPGDA** und **HDDA**. Die Reihenfolge der Sensibilisatoren, bezüglich der Effizienz der Initiierung, unterscheidet sich in den

unterschiedlichen Monomeren. Diese korreliert nicht mit der Löslichkeit der Absorber in den Monomeren (siehe Abbildung 38 in Kapitel 4.1.1.2).

Des Weiteren kann dies auch nicht auf die Fluoreszenzquantenausbeute und Oxidationspotentiale der Absorber, welche sich zwischen den verschiedenen Barbituraten lediglich geringfügig unterscheiden, zurückgeführt werden. Basierend auf diesen Daten müssten ähnliche Resultate bezüglich $\Delta Q/\Delta t_{\max}$ erwartet werden. Analoge Ergebnisse liefern die Messungen des Umsatzes der Acrylatgruppen mittels FTIR nach zehn Minuten Bestrahlung bezüglich der Effizienz der Sensibilisatoren **S1** bis **S6** mit gleicher Reihenfolge für das Monomer **HDDA** (Abbildung 43, rechts). Vielmehr müssen Fragestellungen der Löslichkeit von **Sens** in der Matrix diskutiert werden, was in einer eigenen Publikation bereits gezeigt werden konnte [SCHM 16a]. Lediglich im Fall des Sensibilisators **S6** liegen die Umsätze der Monomere deutlich niedriger, was auf die unzureichende Solvation des Sensibilisators zurückzuführen ist. Der **S6** ist dem **S5** in der chemischen Struktur ähnlich, wobei es sich beim **S6** um das Thiobarbiturat von **S5** handelt. Zwischen diesen beiden **Sens** existiert kein Unterschied im elektrochemischen Potential oder der Fluoreszenzquantenausbeute. Keine signifikanten Unterschiede zwischen **S1** bis **S5** sind beim FTIR-Umsatz des **TPGDA** und **TMPTA** zu erkennen, da nach der Bestrahlungszeit aufgrund des diffusionsbedingten Kettenabbruchs der maximale Umsatz bei der Polymerisation der Monomere unter den gegebenen Bedingungen erreicht wird. Der maximale Umsatz liegt bei dem Monomer **TMPTA** aufgrund der höheren Anzahl funktioneller Gruppen und der höheren resultierenden Vernetzungsdichte des Polymeren bei niedrigeren Werten. Die unterschiedlichen FTIR-Umsätze von **HDDA** zu **TPGDA** sind nicht zu erklären, da die Monomeren eine vergleichbare Polarität besitzen und wegen vergleichbarer Löslichkeit der NIR-Initiatoren die ähnlich hohe Reaktivität der beiden Monomere nach 10 Minuten beim **HDDA** ebenso nach 1. Ordnung abbrechen sollte.

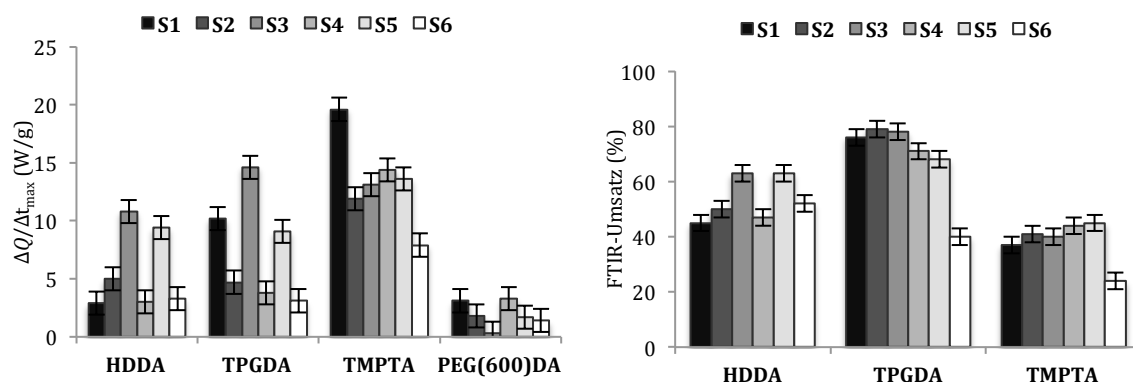


Abbildung 43: Umsatz und Reaktivität der Photopolymerisation der Monomere mit den NIR Initiatorsystem bei Variation der Sensibilisatoren (0,06 Gew%) mit **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); **links:** $\Delta Q/\Delta t_{\max}$ mittels Photo-DSC Messungen ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); **rechts:** Umsatz der Acrylatgruppen mittels FTIR ($t=10 \text{ min}$; $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$

Die Fluoreszenzquantenausbeute ist ein Maß für die Lebenszeit des angeregten Zustandes, welcher innerhalb seiner Lebenszeit mit dem nach in Abbildung 5 angegebenen Zusammenhang mit dem Akzeptor reagieren kann. Allerdings ist eine Fluoreszenzquantenausbeute $< 15\%$ ausreichend für ein effizientes Ablaufen des photoinduzierten Elektronentransfers. Die Bestimmung des Umsatzes des **PEG(600)DA** war nicht möglich, da bei der Bestrahlung kein fester Film für die FTIR-Messung erhalten wurde. Die nach der LED-Bestrahlung resultierenden Polymere weisen bei den Barbituraten stets einen Farbumschlag von grün zu braun bzw. rot auf, der auf die Zersetzung des Absorbers zurückzuführen ist [SCHM 16a].

Die Absorber **S7** bis **S22** zeigen in Kombination mit dem Initiator **tBPI-NTf₂** kein exothermes Signal des Wärmeflusses bei den Photo-DSC Messungen. Trotzdem wird bei direkter LED-Bestrahlung eine Vernetzung und Filmbildung mit den Sensibilisatoren **S7-S13** und **S20** erzielt, wie FTIR-Messungen in Abbildung 44 zeigen.

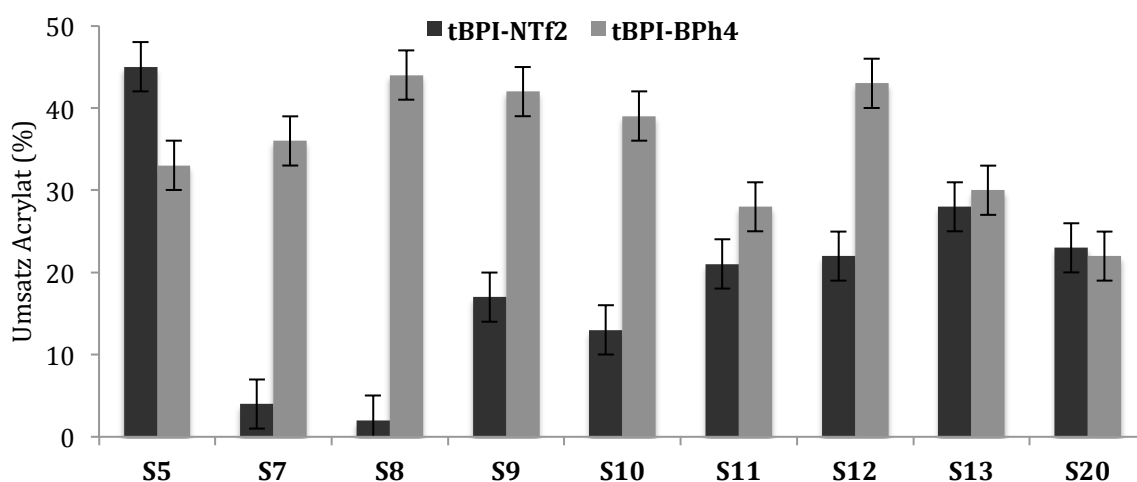


Abbildung 44: Bestimmung des Umsatzes von Acrylatgruppen mittels FTIR-Messungen von **TMPTA**-Filmen nach Photopolymerisation mit NIR-Initiatorsystem (**Sens** 0,06 Gew% / **In** 2,0 Gew%) nach LED-Bestrahlung (LED-790; $t=10\text{min}$; $I=100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; $d=100\mu\text{m}$) unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schichtdicke von $50\mu\text{m}$

Dabei ist der erzielte Umsatz an Acrylatgruppen deutlich geringer im Vergleich zum Barbiturat **S5**. Diese Sensibilisatoren besitzen eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute, die jedoch nur bedingt die geringere Reaktivität der Polymerisation erklärt. Eine deutlich höhere Bestrahlungsintensität, wie es bei der direkten Bestrahlung mit der LED der Fall ist, führt zu einer Polymerisation aufgrund der verstärkten Bildung von **Sens⁺** und **tBPI⁺**. Die Resultate der Untersuchung der Polymerisation von **TMPTA** mit **S7-S13** und **tBPI-BPh₄** lassen sich durch einen anderen Reaktionsmechanismus erklären. Die Umsätze sind für diese **Sens** im Vergleich zur Reaktion mit **tBPI-NTf₂** höher und die grüne Farbe des **Sens** bleibt erhalten, weshalb somit die kationischen Sensibilisatoren **S7 - S13** bei der Bestrahlung

nicht ausbleichen. Zudem zeigen Messungen mit der Photo-DSC in Abbildung 45, dass die Reaktivität dieser **Sens** mit **tBPI-BPh₄** erhöht wird, auch wenn diese deutlich weniger reaktiv sind als die Barbiturate.

Diese Beobachtungen sprechen für eine Wechselwirkung des **BPh₄⁻** Anions mit dem halbbesetzten Orbital des oxidierten Sensibilisators **Sens⁺**. Aufgrund des Reduktionspotentials des **BPh₄⁻** von 0,94 V ist ein Elektronentransfer zum **Sens⁺** thermodynamisch begünstigt. Diese Reaktion steht in Konkurrenz zum Elektronenrücktransfer der reduzierten Form des Diaryliodoniumkation (**tBPI⁺**) zum **Sens⁺**. Das erhöht die Effizienz der Polymerisation, weil somit die Rückreaktion verhindert wird. Allerdings bleichen derartige Systeme nicht aus, was deren Anwendung für die Tiefenhärtung bei Totalabsorption erschwert.

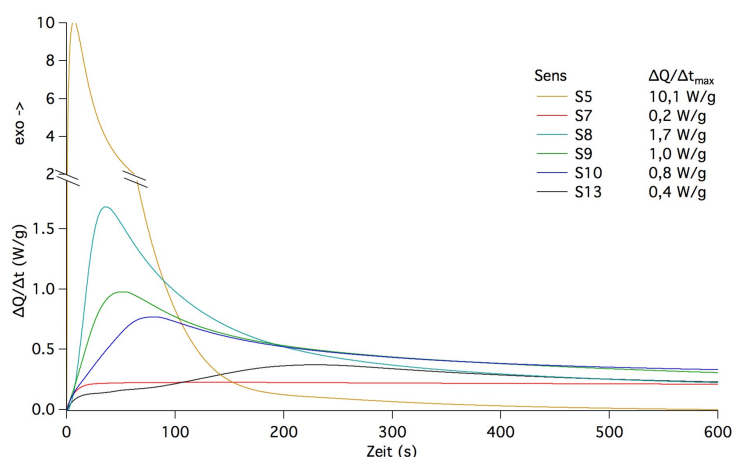


Abbildung 45: Photo-DSC Messungen bei Variation der Sensibilisatoren (**Sens** 0,06 Gew%) mit **IS-BPh₄** (2,0 Gew%) zur Photopolymerisation von **TMPTA** (LED-790; $I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Im Unterschied dazu ist dieser Elektronentransfer beim **NTf₂⁻** Anion nicht möglich, da dieses nicht reduzierbar ist und nicht als Donator fungiert (Tabelle 5 in Kapitel 3.2.3). Im Fall der Barbiturate wird der Rücktransfer über die Zersetzung des Sensibilisators, die im Vergleich zu den kationischen Absorber **S7-S13** deutlich schneller abläuft, verhindert. Die Absorber **S7-S13** besitzen gegenüber den Barbituraten eine deutlich höhere Photostabilität. Im Fall des **BPh₄⁻** unterscheidet sich der Mechanismus, da ein Elektronentransfer vom **BPh₄⁻** zum **Sens⁺** den Prozess, wie in Kapitel 2.1.1 Abbildung 5 dargestellt, irreversibel gestaltet. Bei **S1** bis **S6** ist der Prozess aufgrund des schnellen Zerfalls von **Sens⁺** irreversibel.

Das Squarian **S20** ist hinsichtlich der Empfindlichkeit der Initiierung zwischen den Initiatoren **tBPI-BPh₄** und **tBPI-NTf₂** vergleichbar. Die geringeren Umsätze im Vergleich zu den **S1** bis **S6** können somit nicht über den Mechanismus aus Abbildung 5 und der Zersetzung von **Sens** erklärt werden. Ein Grund für die geringeren Umsätze und niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit sind die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute und kurze Fluoreszenzlebenszeit (Tabelle 7 in Kapitel

4.1.1.1), die eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit bewirken. Dabei überwiegt eine Desaktivierung über innere Umwandlung und ein Elektronentransfer tritt weniger wahrscheinlich auf. Die Squaraine **S21** und **S22** zeigen keine Sensibilisierung der Photopolymerisation im Rotlicht. Diese zeigen im Vergleich zu den Absorbern **S1-S14** zwar eine deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute, sind jedoch nicht oxidierbar (vgl. 4.1.1.3 Tabelle 7), weshalb kein Elektronentransfer zum Initiator möglich ist.

Die Absorber **S15** bis **S19** in Kombination mit den **tBPI-NTf₂**, **tBPI-BPh₄** oder **Triazin A** führen nicht zur Photopolymerisation der Monomere. Dies ist vermutlich auf die äußerst geringe Fluoreszenzquantenausbeute dieser Absorber und dem bevorzugten monomolekularen Reaktionsweg der Desaktivierung des angeregten Zustandes mittels innerer Umwandlung zurückzuführen, was durch Freisetzen von Wärme zu erkennen ist [SCHM 16b]. In diesem Fall kann die bimolekulare Reaktion nicht mit der monomolekularen Desaktivierung konkurrieren. Aufgrund der niedrigen Halbwertszeit des angeregten Zustandes wäre die langsamer ablaufende Elektronentransferreaktion verhindert.

Die Untersuchung der Sensibilisatoren liefert somit das Ergebnis, dass die Eigenschaften der **Sens** gewisse Bedingungen erfüllen müssen, damit ein Elektronentransfer zur Radikalbildung erfolgen kann. Die Fluoreszenzquantenausbeute muss möglichst hoch sein, damit eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für die chemische Reaktion gegeben ist. Der Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand muss dabei mit Fluoreszenz, dem langsamsten desaktivierenden Prozess des angeregten Zustandes konkurrieren. Die Fluoreszenz ist bei Sensibilisatoren mit Absorptionsmaxima im Bereich über 900 nm in der Regel wesentlich geringer, weil diese bevorzugt strahlungslos mit einer Effizienz > 99 % desaktivieren. Aggregate von **Sens** sind weitere Quellen für verstärkte strahlungslose Desaktivierung und bewirken somit eine Verringerung der Effizienz der Photoinitiierung. Die untersuchten Sensibilisatoren zeigen eine geringe Bildung von Aggregaten. Das ist an den Absorptionsspektren der Sensibilisatoren in den Monomeren erkennbar. Der Elektronentransfer kann aus thermodynamischer Betrachtung ablaufen, wenn das Oxidationspotential von **Sens** mit der Anregungsenergie und dem Reduktionspotential der Initiatoren nach Gleichung 28 einen negativen Wert für ΔG_{ET} ergibt. Absorber die nicht oxidierbar sind können somit nicht als Sensibilisator eingesetzt werden. Ebenfalls muss durch den Mechanismus der Photoreaktion und den Folgereaktionen sichergestellt sein, dass der Elektronenrücktransfer unterbunden wird. Dies ist im Fall der Barbiturate durch eine schnelle Zerfallsreaktion des gebildeten Kationenradikals und bei den kationischen **Sens** durch einen Elektronentransfer eines zugesetzten

Donor, beispielsweise dem **BPh₄⁻**, gegeben [STRE 14]. Beim Zerfall ist eine höhere Effektivität festzustellen, da es sich im Vergleich zu dem Elektronenrücktransfer um eine Reaktion erster Ordnung handelt [SCHM 16b].

Geeignete Sensibilisatoren für NIR-Initiatorsysteme sind die Barbiturattypen (**S1** bis **S6**). Diese erfüllen notwendige Bedingungen für ein Ablaufen des Elektronentransfers zum Akzeptor wie eine hohe Löslichkeit im Anwendungsmedium, ein Oxidationspotential, das zu einem negativen ΔG_{ET} in Kombination mit den Initiatoren bei Lichtanregung führt, und eine relativ "hohe" Fluoreszenzquantenausbeute von mindestens 10 %, die eine Langlebigkeit des angeregten Zustandes ermöglicht. Zudem ist der Prozess der Radikalbildung durch den schnellen Zerfall dieser Heptamethincyanine irreversibel und Radikale werden effizient gebildet [SCHM 16a]. Im Fall von **S7** bis **S13** sind zwar die resultierenden ΔG_{ET} mit den Initiatoren negativ und die Fluoreszenzquantenausbeute noch vergleichsweise hoch (5% bis 7%), aber eine hohe Stabilität erlaubt in höherem Maße den Elektronenrücktransfer vom Akzeptor zu **Sens⁺**. Ein 3-Komponentensystem mit diesen Sensibilisatoren, dem Initiator und **BPh₄⁻** zeigt sich für eine Unterbindung des Elektronenrücktransfers weniger effizient als der Zerfall des **Sens⁺**. Absorber, die nicht oxidierbar sind (**S21** und **S22**) oder eine zu niedrige Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen (**S15** bis **S20**) erlauben keinen Elektronentransfer zum Initiator und somit keine Radikalbildung. Letzteres bietet jedoch durch das hohe Maß der strahlungslosen Desaktivierung die Möglichkeit eines hohen Wärmeeintrags in das Lacksystem, womit sich eine Eignung als Absorber möglich ist, der durch freigesetzte Wärme thermisch-aktivierbare Prozesse initiieren kann.

4.1.2.2 Untersuchung des Initiators

Der Einfluss des Initiators wurde bereits bezüglich der Variation des Anions der Iodoniumsalze in anderen Veröffentlichungen diskutiert [CRIV 77, CRIV 09, CRIV 83, CRIV 05, SANG 14]. Eine Untersuchung des Anioneneinflusses auf die Effizienz der NIR-Photopolymerisation beschreibt den Zusammenhang der Notwendigkeit der Dissoziation der Salze bzw. das Vorliegen als Ionenpaare in der Monomerlösung mit der Reaktivität der Initiatoren [BRÖM 15]. Es wurde noch ein Triazinderivat (**Triazin A**), dessen initiierende Wirkung in sensibilisierten Photopolymerisationen bekannt ist, und ein kommerziell erhältliches Iodoniumsalz (**iPPMPI-B(PhF₅)₄**), das sich zudem in der Struktur des Iodoniumkations vom **tBPI-NTf₂** und **tBPI-BPh₄** unterscheidet, eingesetzt. Für die Untersuchung der

Reaktivität wurden Messungen der Photo-DSC in Abbildung 46 bei Variation der Initiatorkonzentration vorgenommen. Die Reaktivität nimmt mit steigender Initiatorkonzentration zu und erreicht bei einer Massekonzentration $> 2,0$ Gew% ein Plateau. Bei einem gleichen Stoffmengenverhältnis des Sensibilisators und Initiators, das in diesem Fall etwa bei einer Massekonzentration von $0,01$ Gew% des Initiators vorliegt, ist die Reaktivität des NIR Initiatorsystems nicht ausreichend, um eine Vernetzung des Monomeren zu erzielen.

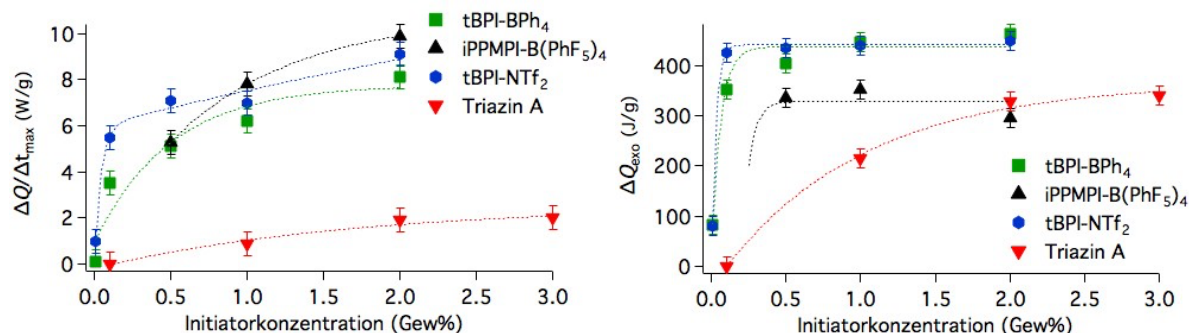


Abbildung 46: Photo-DSC Messungen bei Variation der Initiatorkonzentration (**S5** $0,06$ Gew%) zur Photopolymerisation von **TPGDA** (LED-790; $I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$); **links:** maximaler Wärmeefflux $\Delta Q/\Delta t_{\text{max}}$ der Photopolymerisation; **rechts:** Polymerisationsenthalpie ΔQ_{exo} nach 600s Bestrahlung [SCHM 16b]

Somit ist für eine Steigerung der Reaktivität des Initiatorsystems für eine Initiierung der Polymerisation der Monomere ein hoher Überschuss des Initiators nötig. Die Reaktivität der Polymerisation wird durch Erhöhung der Bildungsrate von Primärradikalen durch den Elektronentransfer und der Folgereaktion erhöht. Ein Elektronentransfer läuft wie in Kapitel 2.1.3 über Tunneln bei einer Annäherung der beiden Reaktanten ab [BALZ 14e]. Mit Erhöhung der Konzentration verkürzt sich die mittlere Distanz zwischen den Reaktanden, die über Diffusion der Reaktanden in der Monomermatrix überbrückt werden muss. Abhängig von der Dynamik des umgebenden Mediums kann die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, beziehungsweise die Annäherung der Reaktanden muss schneller ablaufen als die Desaktivierung des angeregten Zustandes.

Die Unterschiede der Reaktivität sind zwischen den verschiedenen Iodoniumsalzen nur sehr gering. Die Reaktivität des Triazinderivats ist deutlich geringer. Dabei haben die Anordnung und der Abstand des Initiators zum **Sens** in der Monomermatrix einen Einfluss. Diese unterscheidet sich zwischen den beiden Initiatoren **Triazin A** und dem kationischen Diaryliodonium, erkennbar in Abbildung 47 an der solvatochromen Verschiebung der Absorption von **S5** durch das **tBPI-NTf₂**. Die solvatochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mit dem **tBPI-NTf₂** ist auf Erhöhung der Polarität des umgebenden Mediums zurückzuführen. Dies spricht für Wechselwirkungen zwischen der Iodoniumverbindung und dem Grundzustand des

Sensibilisators. Das unveränderte Absorptionsmaximum bei Zugabe des **Triazin A** impliziert nur schwache Wechselwirkungen des **Triazin A** mit dem Grundzustand des Sensibilisators. Dies hat Einfluss auf die Reorganisationsenergie λ_0 und den Abstand des Initiators zum **Sens** und somit auf den Elektronentransfer zwischen **Sens** und Initiator [MARC 56, MARC 57a, MARC 57b, MARC 60, MARC 63, MARC 64]. So lässt sich die schlechtere Reaktivität der Polymerisation von **Triazin A** erklären.

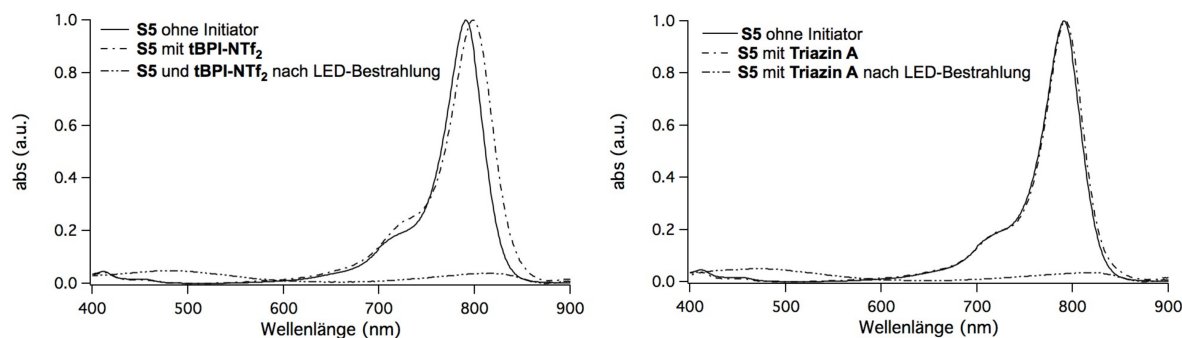


Abbildung 47: Absorptionsspektren des **S5** (0,06 Gew%) in **TMPTA**, bei Anwesenheit der Initiatoren **tBPI-NTf₂** (links) und **Triazin A** (rechts) mit 2,0 Gew% und Absorptionsspektren der Photoprodukte nach Bestrahlung mit der LED-790 ($t=10$ min; $I=100$ mW·cm⁻²) [SCHM 16b]

Die Bestrahlung mit der LED-790 führt für das **Triazin A** und dem **tBPI-NTf₂** zu gleichen Photoprodukten. Die Initiierung verläuft beim Iodoniumsalz und **Triazin A** über den gleichen Mechanismus, weshalb auch die gleichen Photoprodukte gebildet werden.

Bei hohen Konzentrationen des **Triazin A** werden nach zehn Minuten Bestrahlung bei den Photo-DSC Messungen ähnlich hohe Umsätze (Abbildung 48, links) wie mit den Iodoniumsalzen erzielt. Dies deckt sich mit der Bestimmung des Umsatzes mittels FTIR-Messungen nach einer Bestrahlungsdauer von 10 Minuten und einer höheren Strahlungsintensität ($I=100$ mW·cm⁻²).

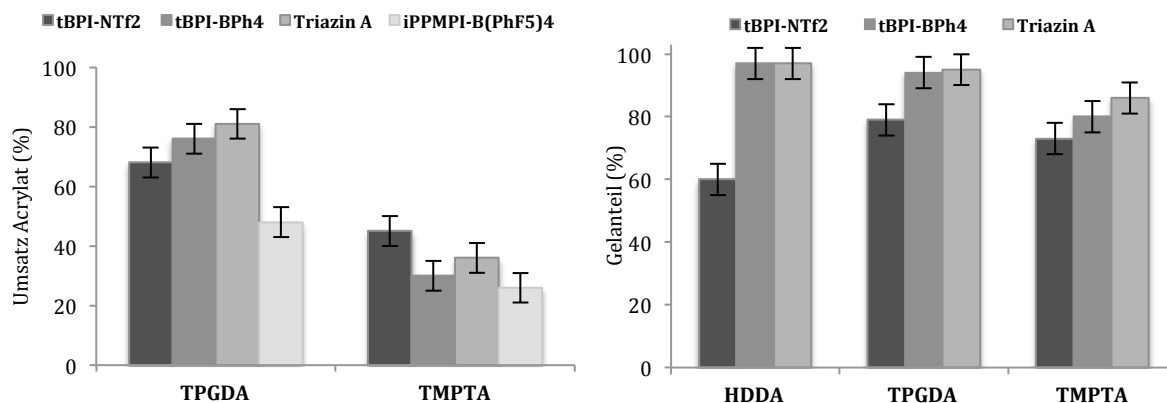


Abbildung 48: Charakterisierung der Photopolymerisation der Monomere nach direkter Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100$ mW·cm⁻²) unter Stickstoffatmosphäre einer Schichtdicke von 50 µm bei Variation des Initiators mit dem Sensibilisator **S5** (0,06 Gew%); **links:** Umsatz der Acrylatgruppen bestimmt mittels FTIR-Messung; **rechts:** Netzwerkanalysen des Polymerisates mittels Soxhlett Extraktion

Die Ergebnisse liefern ähnlich hohe Umsätze mit dem **Triazin A** im Vergleich zu den **tBPI-NTf₂** und **tBPI-BPh₄**. Dabei wird der maximale Umsatz des **TPGDA**, der durch Diffusionskontrolle bei der Verglasung des Polymers beschränkt ist, erreicht. Beim **TPGDA** wird mit dem **iPPMPI-B(PhF₅)₄** ein deutlich geringerer Umsatz erzielt.

Die Soxhlett-Analysen in Abbildung 48 rechts erlauben eine Charakterisierung des Polymernetzwerkes über den nicht löslichen Gelanteil. Auffällig ist der niedrige Gelanteil der Netzwerke, die vor allem im Fall des **TPGDA** über Photopolymerisation mit **tBPI-NTf₂** als Initiator erzielt werden. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung eines höheren Maßes von Primärradikalen, die kürzere Polymerketten beziehungsweise geringere Netzwerkgrößen erzielen. Diese löslichen Anteile tragen nicht zur mechanischen Festigkeit des Polymernetzwerkes bei, da keine chemische Verbindung zum Polymernetzwerk besteht.

4.1.2.3 Einfluss der Sensibilisatorkonzentration

Die Photopolymerisationsgeschwindigkeit wurde anhand des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** bei variierender Sensibilisator- und Initiatorkonzentration untersucht. Die Reaktivität erreicht dabei, wie auch schon in den Untersuchungen des Initiators in Abbildung 46, ein Plateau bei einer Massekonzentration $\geq 2,0$ Gew% des Initiators. Die gemessene Reaktivität ist dabei bei einer niedrigeren Sensibilisatorkonzentration höher (Abbildung 49, rechts), was sich durch die Dicke der Monomerschicht im Tiegel erklären lässt.

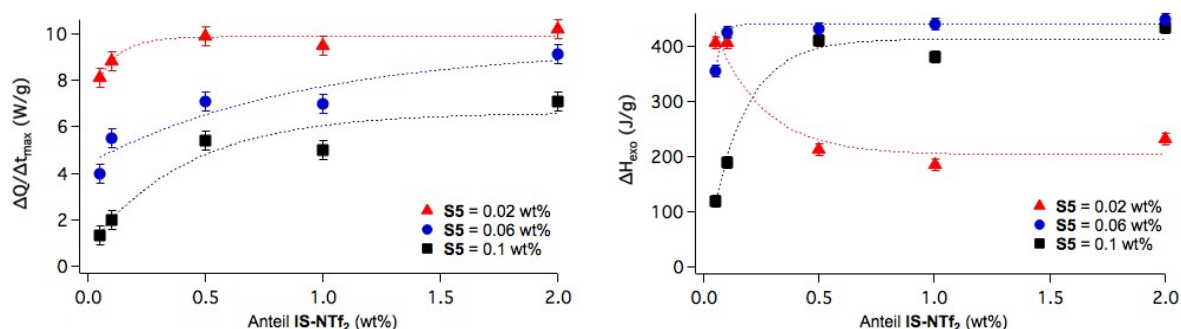


Abbildung 49: Photo-DSC Messungen zur Bestimmung der Reaktivität der Photopolymerisation von **TPGDA** bei Variation der Konzentration von **S5** und **tBPI-NTf₂** (LED-790; $t=10$ min; $I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) [SCHM 16b]

Durch eine niedrigere Extinktion werden zu einem früheren Zeitpunkt auch tiefere Schichten durch die Strahlung angeregt und die Polymerisation induziert. Bei höheren Sensibilisatorkonzentrationen wird das Licht in der oberen Schicht komplett absorbiert und eine Polymerisation der unteren Schichten wird erst nach Ausbleichen des Sensibilisators erreicht. Dies führt zum Erreichen des Maximums zu einem späteren Zeitpunkt und einer Verbreiterung des Peaks von $\Delta Q/\Delta t$, wie Abbildung 50 zeigt. Die

Peakfläche nimmt im Fall der Sensibilisatorkonzentration **S5** von 0,06 Gew% und 0,1 Gew% zu hohen Initiatorkonzentrationen zu. Bei der niedrigsten Sensibilisatorkonzentration von 0,02 Gew% innerhalb der Versuchsreihe zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten, niedrige Initiatorkonzentrationen liefern höhere Umsätze.

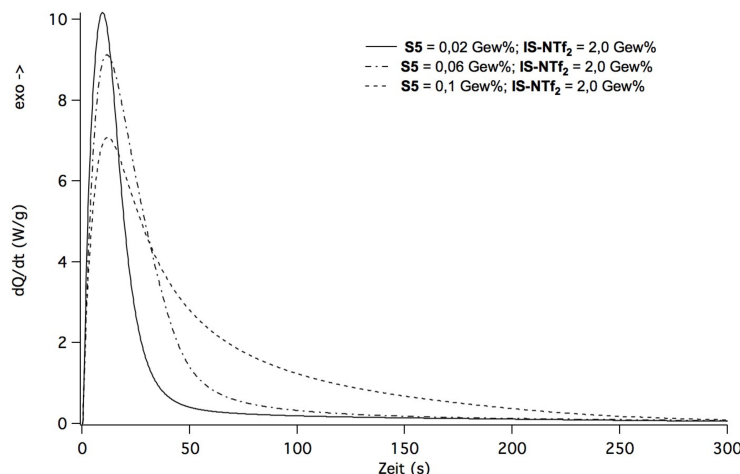


Abbildung 50: Photo-DSC Messungen zur Bestimmung der Reaktivität der Photopolymerisation von **TPGDA** bei Variation der **S5**- und **tBPI-NTf₂**-Konzentration (LED-790; $I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Dies könnte auf eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit des bimolekularen Abbruchs der Polymerisation (Gleichung 17) im Vergleich zur Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion (Gleichung 13) durch eine geringere Anzahl der Radikalketten zurückzuführen sein. Durch eine geringere Konzentration ist wegen der geringeren Konzentration der Radikalketten $[P_n^{\bullet}]$ die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbruchs 2. Ordnung $v_a^{(2)}$ klein. Die Polymerisation terminiert somit vorwiegend nach 1. Ordnung durch Einschließung des Kettenradikals (Gleichung 16).

Die Untersuchung des Initiators in dieser Arbeit beschränken sich auf einen Vergleich der Iodoniumsalze mit **Triazin A**. Wichtige Erkenntnisse zum Einfluss des Initiators lieferten die Arbeiten in [BRÖM 15], wobei der Zusammenhang zwischen Dissoziation des ionischen Initiators und der Reaktivität des NIR-Initiatorsystems beschrieben wird. Erweiterungen des Verständnisses liefert an dieser Stelle die Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden, die eine höhere Reaktivität der Diaryliodoniumverbindungen und die Abhängigkeit der Reaktivität von der Initiatorkonzentration erklären. Die Ergebnisse der Untersuchung der Sensibilisatorkonzentration verdeutlicht zudem, dass die Absorption des NIR-Lichts durch die Beschichtung mit in die Betrachtungen einbezogen werden muss und eine alleinige Betrachtung der Korrelation von Sensibilisatorkonzentration und Reaktivität der Photopolymerisation keine ausreichende Aussagekraft besitzt. Diese Betrachtung schließt sich nun an. Aus praktischer Sicht empfiehlt sich die Verwendung des

NIR-Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂**, da diese eine hohe Reaktivität besitzen und in jeder zuvor genannten Weise den Ansprüchen zur NIR-Photopolymerisation genügen. Die weiteren Untersuchungen beschränken sich aus diesem Grund vorwiegend auf **S5** als Sensibilisator, da vor allem die hohe Löslichkeit in den verschiedenen Monomeren einen Vorteil für die weitere Arbeitsweise darstellt.

4.1.3 Einfluss der Lichtquellen auf die Photopolymerisation

Die LED- und Laserlichtquellen zur NIR-Photopolymerisation unterscheiden sich in der Intensität, Intensitätsverteilung und dem Emissionsbereich der Strahlung. Zum Vergleich der Strahlungsintensität ist die Verwendung von Diodenlaser als Lichtquelle möglich. Die Bestrahlung einer Monomerschicht mit der Laserlichtquelle lässt eine Steuerung der eingebrachten Anzahl der Photonen über die Leistung des Lasers und der Geschwindigkeit des beweglichen Laserkopfes (Scangeschwindigkeit) zur Änderung der Verweilzeit der Bestrahlung zu. Dabei wird der Laserstrahl durch Einsatz von Mikrooptiken zu einem Linienfokus mit homogener Intensitätsverteilung geformt. Hierdurch kann annähernd eine homogene Verteilung der eingebrachten Anzahl der Photonen auf der 2-dimensionalen Oberflächen erzielt werden [FORB 08, WOOD 06]. Der Aufbau der Laserbestrahlung war nicht unter Schutzatmosphäre möglich, weshalb eine Bestrahlung zwischen zwei Quarzglasobjektträgern mit einem Spacer von 50µm gewählt wurde. Somit kann die Photopolymerisation ohne signifikante Inhibierung, da Diffusion von Sauerstoff in den Monomerfilm ausgeschlossen ist.

Die in Abbildung 51 dargestellten FTIR-Messungen des Umsatzes vom **UDMA-TMHDI** mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,1 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) geben die Abhängigkeit des Umsatzes von der Bestrahlungsdosis durch den Laser bei 808 nm im Linienfokus an.

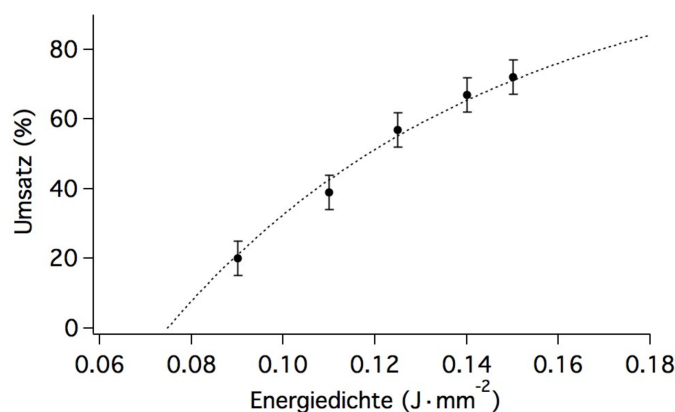


Abbildung 51 Umsatz des **UDMA-TMHDI** aus FTIR-Messungen mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,1 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808$ nm) bei Variation der Energiedichte der Laserstrahlung (Leistung P in W = 135/160/188/213, Scangeschwindigkeit $v_{\text{Scan}} = 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ / Datenpunkt bei $0,15 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ mit 135W und $3,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),

Die Variation der Energiedichte wird durch Änderung der Laserparameter Laserleistung und im Fall des Punktes bei $0,15 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ durch Änderung der Scangeschwindigkeit erreicht. Der mathematische Zusammenhang zwischen Umsatz und Energiedichte ist nicht bekannt und kann durch die Anzahl der Messpunkte nur vermutet werden, aber aufgrund des Abbruchs 1. Ordnung der Reaktion ist zu erwarten, dass der Umsatz in ein Plateau $< 100 \%$ verläuft [ANDR 97a, ANDR 97b, ANSE 94, TIMP 87, TIMP 91]. Die Glasübergangstemperatur steigt bis zum Wert der Umgebungstemperatur an und der Abbruch erfolgt diffusionskontrolliert durch Einschließung von Radikalketten im Polymernetzwerk. Dieses Plateau kann beispielsweise für das NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-BPh₄** (2,0 Gew%) gezeigt werden. Der maximale Umsatz des **UDMA-TMHDI**, der in diesem Fall durch Laserbestrahlung mit verschiedenen Parametern und verschiedenen Werten der Energiedichte zwischen $0,2$ bis $2,7 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ (Parameter jeweils: a) $P = 135 \text{ W}$ und v_{Scan} in $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$: $3,3 / 6,7 / 10,0 / 16,7 / 30,0$; b) $v_{\text{Scan}} = 6,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und P in W : $41 / 79 / 107 / 135 / 161$) erlangt wird, liegt dabei bei $65 \% \pm 5 \%$. In der Darstellung ist deshalb eine Logarithmusfunktion zur Anpassung angegeben, welche lediglich unter oben angegebener Annahme für eine bessere Lesbarkeit des Diagramms in Abbildung 51 gewählt wird, aber nicht zwingend den tatsächlichen Verlauf widerspiegelt.

Damit eine Polymerisation zur Filmbildung abläuft, muss ein gewisser Schwellwert der Energiedichte, in diesem Fall erkennbar in Abbildung 51 durch den Schnittpunkt der Ausgleichskurve mit der Ordinate bei etwa $0,07 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$, erreicht sein. Unterhalb dieses Wertes initiieren die gebildeten Radikale keine radikalische Polymerisation. Die gebildeten Radikale reagieren wahrscheinlich mit in der Monomerschicht gelöstem Luftsauerstoff, weshalb die Polymerisation inhibiert wird. Oberhalb dieses Schwellwertes läuft die Polymerisation ab, da Sauerstoff aufgebraucht wird und mit steigender Bestrahlungsdosis der Umsatz aufgrund der höheren Bildung von Primärradikalen steigt.

Das **UDMA-TMHDI** mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **Triazin A** (2,0 Gew%) polymerisiert im Vergleich zu den Iodoniumsalzen als Initiator erst bei höheren Bestrahlungsdosen des Lasers zu vergleichbaren Umsätzen, wie in Abbildung 52 erkennbar ist. Wie in den Versuchen der Reaktivität der verschiedenen Initiatoren in Kapitel 4.1.2.2 gezeigt, ist die geringere Effizienz der photoinduzierten Radikalbildung mit dem **Triazin A** über den Elektronentransfer als Ursache zu nennen. Der Umsatz der Polymerisation ist dabei unabhängig davon, ob die Energiedichte durch Änderung der Laserleistung oder der Scangeschwindigkeit

variiert wird. Die erhaltenen Werte des Umsatzes in Abbildung 52 können unabhängig davon welcher Parameter variiert wird zu einer Kurve vereinigt werden. Somit hat die Wärmeentwicklung bzw. Wärmedissipation bei unterschiedlichen Bedingungen zunächst keinen Einfluss. Dies zeigt auch die mit einer Thermokamera E50 von FLIR Systems gemessene maximale Oberflächentemperatur, die bei der Bestrahlung mit dem Laser zwischen 30 °C bis 40 °C liegt. Der Umsatz der Polymerisation hängt somit lediglich von der Photonenzahl ab, die mit der monochromatischen Lichtquelle in einem proportionalen Zusammenhang steht. Durch eine Erhöhung der Anzahl der Photonen wird eine höhere Anzahl initiiierender Radikale im Reaktionsvolumen gebildet, was in höhere Umsätze resultiert.

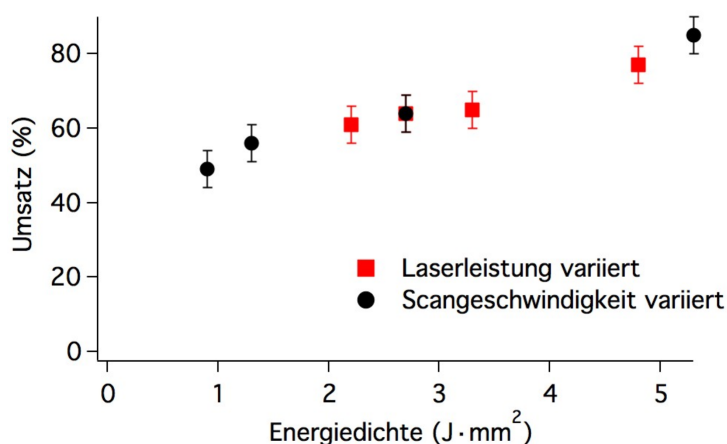


Abbildung 52 Umsatz des UDMA-TMHDI aus FTIR Messungen mit dem NIR Initiatorsystem S5 (0,06 Gew%) / Triazin A (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808 \text{ nm}$) bei Variation der Leistung der Laserstrahlung P (107 W; 135 W; 161 W; 239 W; $v=6,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) und der Geschwindigkeit v ($1,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $3,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $6,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $10,0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; P=135 W)

Unter diesen Bedingungen mit der Absorberkonzentration von 0,06 bis 0,1 Gew% ist kein Unterschied zwischen dem Umsatz nach der Bestrahlung abhängig von Variation der Intensität oder der Scangeschwindigkeit zu erkennen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Bestimmung des Umsatzes keine zeitabhängige Messkurve während der Laserbestrahlung gemessen wurde. Eine höhere Aussagekraft hätte ein Aufbau eines Messequipments, die neben der Bestrahlung analog die Ermittlung des Umsatzes mittels in der Literatur beschriebener real-time-FTIR-Methoden zulässt [DECK 89, DECK 90a, DECK 97, DECK 99], um ebenfalls die Kinetik der laser-induzierten Polymerisation zu ermitteln. Ebenfalls würden sich Untersuchungen der Kinetik mittels Photo-DSC anbieten, was aufgrund von Problemen, die in diesem Rahmen nicht lösbar waren, bezüglich des Messaufbaus eine Erweiterung der in 3.1.7 beschriebenen Methode bedarf. Das synchronisierte Shutterssystem [BRÖM 15] muss in Zeitrahmen von Millisekunden schaltbar sein, um mit diesem Laserbestrahlungsmessplatz vergleichbare Verweilzeiten zu erreichen. Ebenso ist die Temperaturerhöhung durch die Laserbestrahlung im Messaufbau der

Photo-DSC problematisch, da die rapide Erhöhung in einem vergleichsweise im Gegensatz zur Bestrahlung mit dem NIR-LED-Array in geringen Zeiträumen zu einer Überlagerung des Messsignals des Wärmefflusses kommt und die überschüssige Wärme durch Desaktivierung des **Sens*** schnell abgeführt werden muss. Eine Differenzierung zwischen Variation der Leistung oder der Scangeschwindigkeit ist unter den gewählten Bedingungen der Laserbestrahlung nicht möglich, da die Messgröße des Umsatzes eine Folge der Radikalbildung und der Polymerisation ist und die oben beschriebenen kinetischen Untersuchungen wohl bessere Untersuchungsmöglichkeiten liefern. Darüberhinaus gäben in der Literatur beschriebene Quantifizierung der initiiierenden Radikale [COLL 02, ESEN 13, JOCK 01] einen Einblick in die Teilschritte der Photopolymerisation.

Die zur Bestrahlung mit der LED unterschiedliche Geometrie der Bestrahlung des Lasers hat einen direkten Einfluss auf den Umsatz des Präpolymers. Die Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus trägt die Energie zur Anregung aufgrund von Scangeschwindigkeiten zwischen $1,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ intensiv in einem kurzen Zeitraum von $60 \mu\text{s}$ bis $353 \mu\text{s}$ im Fokus mit der Breite von $0,6 \text{ mm}$ und Länge von 15 mm der Filmschicht ein. Der Umsatz des **UDMA-TMHDI** in Tabelle 10 ist beim NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) bei der Laserbestrahlung geringfügig kleiner im Vergleich zu einer kontinuierlichen Bestrahlung des Films mit der LED-790 für einen Zeitraum von 10 Minuten. Dabei ist zu beachten, dass ebenso das Ausbleichen des **S5** einen Einfluss auf die fortschreitende Polymerisation innerhalb der Schicht hat, da im Verlauf der Bestrahlung mit der LED über 10 Minuten eine Durchdringung des Lichts in tiefen Schichten durch Verringerung der Absorption in oberliegenden Schichten erfolgt, was bei der Laserstrahlung aufgrund der kurzen Verweilzeit von wenigen Millisekunden einen geringeren Einfluss hat. Bei einer höheren Konzentration des **S5** ist der erzielte Umsatz bei Laserbestrahlung höher. Dies liegt an einer Erhöhung der Generierung von Radikalen durch eine höhere Zahl zur Verfügung stehender Moleküle des **S5**, die über den Zeitraum der Bestrahlung verbraucht werden.

Tabelle 10 Umsatz des **UDMA-TMHDI** aus FTIR Messungen mit dem NIR Initiatorsystem **S5** / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808 \text{ nm}$; $v_{\text{Scan}}=60 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $P=150 \text{ W}$) und der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; $t=150\text{s}$) bei verschiedenen Sensibilisatorkonzentrationen (0,06 Gew%; 0,12 Gew%)

Lichtquelle	Energiedichte	Umsatz (0,06 Gew%)	Umsatz (0,12 Gew%)
LED-790	$0,15 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$	$49 \% \pm 5 \%$	$32 \% \pm 5 \%$
Laserlinie	$0,15 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$	$43 \% \pm 5 \%$	$62 \% \pm 5 \%$

Bei der LED ist jedoch die Radikalbildung in tieferliegenden Schichten wegen Totalabsorption an der Oberfläche der Beschichtung nicht möglich, da die NIR-Strahlung bei der geringeren Intensität von $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ somit bei hoher Absorption durch **S5** in diesen Schichten keine Moleküle anregen kann. Dies führt zu geringeren Umsatz von 32%, der in diesem Aufbau an der Unterseite der Beschichtung, die nicht direkt dem Licht ausgesetzt ist, mittels ATR-FTIR ermittelt wurde. Durch die hohe Intensität ($I = 16,7 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2}$) im Fokus wird mit dem Laser auch bei hoher optischer Dichte durch die Absorption des **S5** ein größeres Probenvolumen angeregt. Folglich wird somit eine höhere Zahl von initiiierenden Radikalen auch in den unteren Präpolymerschichten erzeugt. Bei gleichem Energieeintrag unterscheidet sich somit der Umsatz der Polymerisation abhängig von der Strahlungsintensität. Diese ist durch die Geometrie der Laserbestrahlung besonders wegen eines intensiveren Energieeintrags im Probenvolumen zur Anregung des **Sens** vorteilhaft. Der Einfluss durch Temperaturerhöhung und einer etwaigen thermischen oder thermisch-beschleunigten Radikalbildung ist in dem Fall der Bestrahlung des Monomeren **UDMA-TMHDl** mit **S5** und einer Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$ zwischen den Objektträgern nur marginal, da bei den in Abbildung 51, 52 und Tabelle 10 angegebenen Versuchsparametern maximale Temperaturen von 40°C bis 50°C erzielt wurden.

Der Einfluss der Emissionswellenlänge der Lichtquelle kann durch eine Photopolymerisation des Monomeren mit dem NIR-Initiatorsystem mit LEDs, welche unterschiedliche Emissionsspektren besitzen, untersucht werden. Die Überlappung der Emission der LEDs mit dem Absorptionsspektrum des **S5** in Abbildung 53 a) bis d) unterscheidet sich zwischen den LEDs und kann durch Berechnung des Überlappungsintegrals und über Variation der Bestrahlungsintensität (vergleiche Tabelle in Abbildung 53) in einer Weise angeglichen werden, dass bei konstanter Sensibilisatorkonzentration eine gleiche Anzahl von Photonen im Anregungsvolumen absorbiert werden. Die Reaktivität des **TMPTA** mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) aus Abbildung 53 e) ist in diesem Fall vom Emissionsbereich der LED abhängig und lässt sich in folgende Reihenfolge zusammenfassen, welche so nicht erwartet wurde!

$$\text{LED-850} > \text{LED-830} > \text{LED-750} > \text{LED-790}$$

Die Umsätze nach abgeschlossener Photopolymerisation sind unabhängig von der gewählten LED vergleichbar. Bei Bestrahlung im energieärmeren Absorptionsbereich über dem Absorptionsmaximum wird auch der Sensibilisator tiefliegende Schichten im hohem Maße angeregt und eine hohe Anzahl der Radikale gebildet. Dies geschieht

wegen der vergleichsweise geringeren optischen Dichte der NIR-Bande bei 800-850 nm [SCHM 16b].

Die Bestrahlung mit der LED-750 weist trotz geringerer optischer Dichte im Emissionsbereich eine geringere Reaktivität auf, da während der Bestrahlung gebildete Photoproducte des **S5** in diesem Bereich absorbieren und eine Initiierung der Polymerisation vor allem in tiefliegenden Schichten verhindert wird [SCHM 16a].

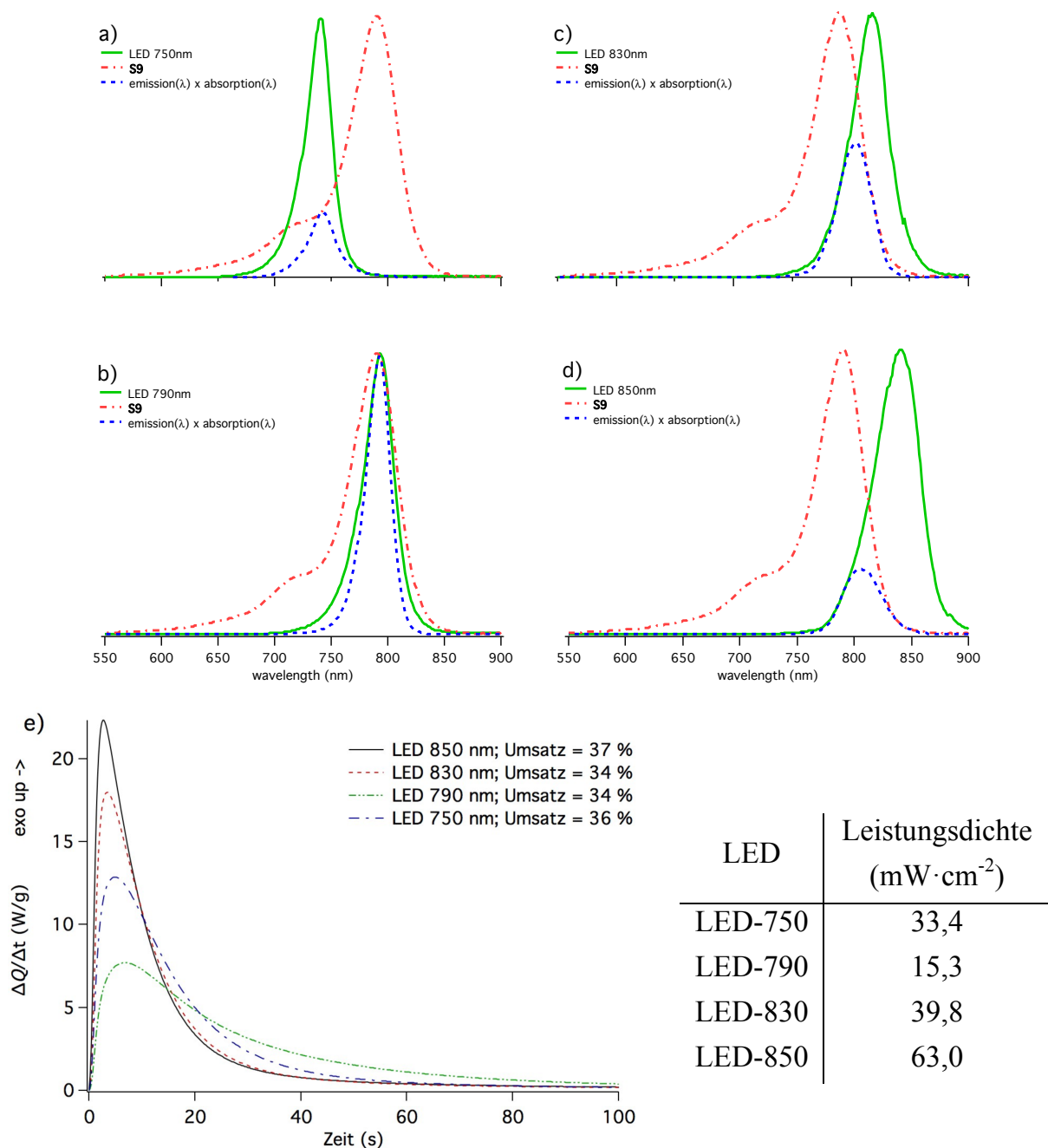


Abbildung 53 Photopolymerisation des **TMPTA** bei Verwendung der LED-750, LED-790; LED-830 und LED-850 bei Abgleich der Anzahl der absorbierten Photonen durch den Sensibilisator **S5** bei einer Bestrahlungsintensität von $I=15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; **a-d**: Überlagerung der normalisierten Emissionsspektren der LEDs mit dem Absorptionsspektrum des **S5** und Überlappungsfunktion; **e**: Reaktivität und Umsatz des **TMPTA** aus Photo-DSC Messungen mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 (Tabelle zeigt Einstellungen der Leistungsdichte bei der Bestrahlung) [SCHM 16b]

Dieses Ergebnis liefert einen Erkenntnisgewinn für die Anwendung der Photopolymerisation, bei der in einem großen Teil der Fälle Probleme durch eine Polymerisation hoher Schichtaufbauten auftreten. Die Auswahl der Lichtquelle erfolgt üblicherweise hinsichtlich eines hohen Überlappungsbereichs im Absorptionsmaximum des Initiators. Eine höhere Reaktivität lässt sich jedoch durch eine Strahlungsquelle mit Überlappung in Bereichen geringer optischer Dichte erzielen. Die Effizienz der Lichtquelle hängt neben Parametern der Bestrahlung wie die Intensität oder die Verweilzeit noch von der Sensibilisatorkonzentration und der Schichtdicke, die einen entscheidenden Einfluss auf die Durchdringung des Lichtes in die Monomerschicht hat, ab.

Für weitere Untersuchungen sind Messtechniken zu empfehlen, die nicht nur den Umsatz nach der Bestrahlungsdosis mit der LED oder dem Laser ermitteln lassen, sondern auch auf wie oben beschrieben auf die Kinetik der Reaktion schließen lassen. Darüberhinaus muss auf den Einfluss der Schichtdicke unter verschiedenen Intensitäten und Verweilzeiten der Strahlungsquelle eingegangen werden, da neben der Lichtdurchdringung abhängig von der Intensität der Lichtquelle auch die Verweilzeit und die Geschwindigkeitskonstante des Ausbleichens des Sensibilisators beachtet werden müssen. Dies kann noch mit den Ergebnissen der Bestrahlung bei verschiedenen Emissionsbereichen erweitert werden, da ebenso wie im Fall der Variation der Intensität der Lichtquelle die Lichtdurchdringung und das Anregungsvolumen in der Monomerschicht eine Rolle spielt, weshalb auch die LED-850 eine hohe Reaktivität bei den Messungen zeigt.

Unter den gegebenen Bedingungen ist festzuhalten, dass abhängig vom Initiator eine Energiedichte zwischen $0,2$ bis $5,0 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ mit einer gewählten Scangeschwindigkeit zwischen $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $60 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ein Umsatz bis zu 80% zu erzielen ist, der bei Raumtemperatur zur Verglasung des Polymers führt. Der Vergleich der Laserparameter zur Polymerisation mit den untersuchten NIR-Initiatorsystemen zu Arbeiten anderer Forschungsgruppen zeigt eine höhere Fluenz, die zum Erreichen ähnlich hoher Umsätze der acrylatischen Doppelbindungen notwendig ist. Die Untersuchung der Polymerisation eines Urethandiacrylat-HDDA-Copolymeren mit üblicherweise als UV-Initiator verwendeten Benzophenon- oder Bisacylphosphinoxidderivaten führt nach 2 s Bestrahlungszeit mit einer Fluenz von $3 \text{ mJ} \cdot \text{mm}^{-2}$ zu Umsätzen zwischen 50 bis 80% abhängig vom UV-Initiator [DECK 89]. Die in der Literatur beschriebenen Photopolymerisation von **TMPTA** mit einem NIR-Initiatorsystem, das einen Heptamethinabsorber mit Triphenylbutylborat als Anion und bei Bestrahlung mit einem Laser bei 796 nm Butylradikale generiert,

benötigt eine Fluenz von $20,4 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einer Bestrahlungszeit von 120 s für 30-50 % Umsatz der Doppelbindungen abhängig von der Initiatorkonzentration [ZHAN 01]. Weitere Veröffentlichungen beschreiben unter anderem auch die kationische UV-Photopolymerisation mit Laserparametern, die betreffend der Bestrahlungszeit, der Laserleistung und Fluenz in einer ähnlichen Größenordnung liegen [DECK 90a, DECK 97, DECK 99].

4.2 NIR-induzierte kationische Polymerisation

Neben der radikalischen Photopolymerisation ist eine Bildung von Protonen durch das NIR-Initiatorsystem mit den Heptamethincyaninen und Diaryliodoniumsalzen möglich [KUNI 14a]. Diese werden zur Initiierung der Polymerisation von heterocyclischen Aziridinverbindungen eingesetzt. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation ist der direkte Nachweis der initiierenden Spezies mit Rhodamin B als Indikator möglich. Dies ermöglicht die Untersuchung der Effizienz des NIR-Initiatorsystems auf direktem Wege und nicht durch die Untersuchung der Folgereaktion der Polymerisation, die neben der Effizienz der generierten Radikale oder Protonen noch vom Monomer abhängig ist. Auf diese Weise ist es möglich den Mechanismus mit in der Literatur gezeigten Photoreaktionen zu beschreiben.

4.2.1 Protonennachweis mit Rhodamin B

Die bei der photochemischen Reaktion zwischen Sensibilisator und Initiator entstehenden Protonen wurden mit Rhodamin B Lacton (**RhB**) als Reagenz nachgewiesen. Dabei reagiert das **RhB**, wie in Abbildung 54 gezeigt, unter Ringöffnung mit dem Proton und bildet das ringoffene protonierte Rhodamin (**RhB-H⁺**), welches intensiv rot gefärbt ist. Es findet ein Farbumschlag des farblosen **RhB** zum Produkt mit einem Absorptionsmaximum bei 556 nm statt [POHL 97, RAME 56, RAME 58]. Über eine Korrektur durch Subtraktion der UV/Vis-Spektren der im gleichen Wellenlängenbereich absorbierenden Photoprodukte der Sensibilisatoren werden die Protonen durch Umsetzung mit Rhodamin B quantitativ bestimmt. Eine Quantifizierung aller gebildeten Protonen ist nicht möglich, da durch Nebenreaktionen mit den Sensibilisatoren und dessen Photoprodukten die Protonen am basischen Stickstoff partiell gebunden werden und nicht durch die Bildung des **RhB-H⁺** erfasst werden können. Die Konzentration der ermittelten Protonen wird als Kationenaktivität a_{H^+} in Gleichung 30 angegeben. Dies stellt die dissoziierten Protonen dar, die nicht an Photoprodukte des Sensibilisators oder dem Anion des Iodoniumsalzes als Ionenpaar gebunden werden.

$$a_{H^+} = c_i \cdot f_i \quad \text{Gl. 30}$$

c_i : Konzentration der Protonen/Kationen

f_i : Aktivitätskoeffizient

Während Aktivitätskoeffizienten im wässrigen Medium hinreichend untersucht ist, stellt sich die Übertragung auf Systeme in organischen Lösungsmitteln komplexer dar.

Neben dem üblich formulierten Zusammenhang der Konzentration und der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Aktivität hat das äußere Medium selbst einen großen Einfluss. Abhängig vom Lösungsmittel sind die Parameter wie die Ausbildung von Ionenpaaren als auch die Beeinflussung der Beweglichkeit der Ionen durch die Viskosität noch unzureichend beschrieben.

Neben einer Protonierung ist ebenfalls eine Ringöffnung des Lactons mit einem Elektrophil, beispielsweise einem Carbeniumion, möglich. Die entstehenden Ester absorbieren im gleichen Wellenlängenbereich wie das **RhB-H⁺** mit nur geringfügig verschobenen Absorptionsmaximum [ROSS 06]. Eine Differenzierung der Additionsprodukte des **RhB** mit Protonen oder Kationen ist mittels der Vis-Spektroskopie nicht möglich, weshalb die Summe der Produkte mit dem a_H^+ -Wert angeben und im Folgenden zusammen mit dem Begriff Kationen benannt werden.

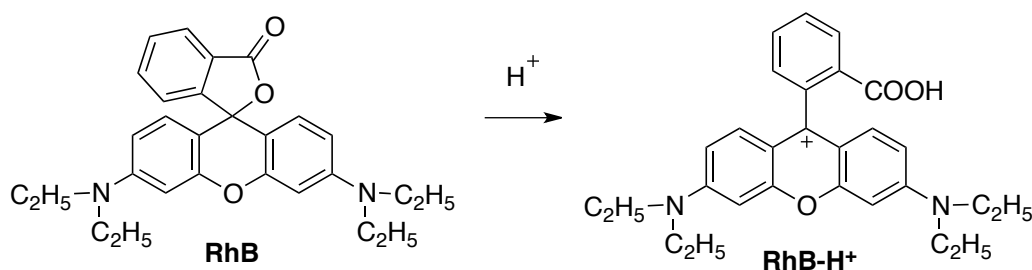


Abbildung 54: Nachweisreaktion der Protonen mit Rhodamin B

Mit **tBPI-PF₆** als Initiator ist bei einer Bestrahlung von 10 Minuten mit den NIR-LEDs (LED-790, LED-850 und LED-940) die Generierung von Kationen lediglich bei den Barbiturattypen **S1-S6** und der Squarainverbindung **S20** nachzuweisen. Nach einer Bestrahlungsdauer von 10 Minuten zeigt sich bei den Absorbern **S1**, **S4**, **S5** und **S6** ein komplettes Ausbleichen des Absorbers und die Stoffmenge der gebildeten Kationen erreicht ein Maximum (Abbildung 55). Die Sensibilisatoren **S2**, **S3** und **S20** sind nach 10 Minuten Bestrahlung noch nicht komplett ausgebleicht, wie anhand der Absorptionsbande der Sensibilisatoren in den UV/Vis-Spektren erkennbar. Diese geringe Kationenbildung kann auf eine schwache Reaktivität der Sensibilisatoren zurückgeführt werden, da nach der Bestrahlungszeit noch kein maximaler Umsatz bzw. Ausbleichen des Absorbers erreicht wird.

Des Weiteren ist die hohe Ausbeute von Kationen beim **S6** auffällig. Dieser unterscheidet sich zu den anderen Barbiturattypen der Cyanine **S1** bis **S5**, da es sich um ein Thiobarbiturat handelt, das strukturell das Äquivalent zu **S5** ist. Hinsichtlich der Reaktivität der radikalischen Photopolymerisation ist **S6** weniger effizient als andere untersuchte Barbiturate. Wie in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben, ist eine schlechte Löslichkeit in den Monomeren als Grund hierfür aufzuführen. Diese gegensätzliche Beobachtung der Bildung aktiver Radikale und Kationen ist auf eine

bessere Solvation des Sensibilisators in Aceton im Vergleich zu den Monomeren aufgrund einer deutlich höheren Löslichkeit in Aceton zurückzuführen.

Die Ausbeute der Kationen Q_{Kation} wird in Bezug auf die Umsetzung des Sensibilisators in der Tabelle in Abbildung 55 angegeben und ist bei den verschiedenen Sensibilisatoren unterschiedlich hoch.

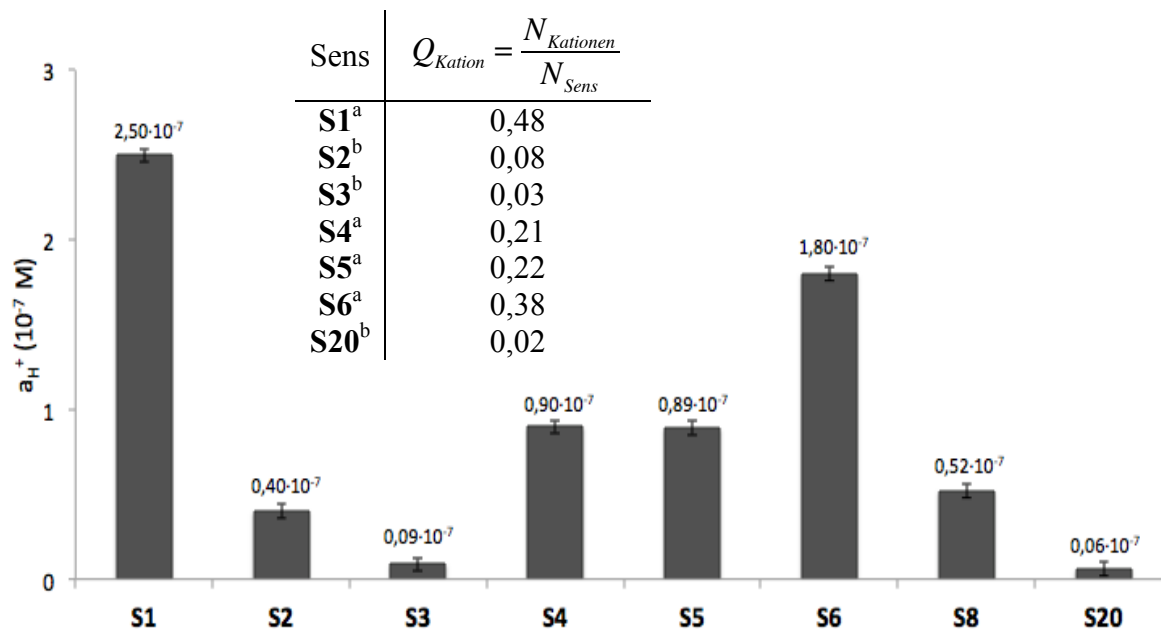


Abbildung 55: Bildung von Protonen nach 10 Minuten Bestrahlung mit 790-LED ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) in Kristallisationsschale ($r=2,5 \text{ cm}$) mit verschiedenen Sensibilisatoren ($0,03 \text{ g/L}$) und **tBPI-PF₆** ($0,3 \text{ g/L}$) als Initiator in Aceton ($V=10 \text{ mL}$); ^aSens komplett ausgebleicht; ^bSens nicht komplett ausgebleicht; N_{Kationen} : Zahl der generierten Kationen; N_{Sens} : Zahl des eingesetzten Sensibilisators

Die Bildung der Kationen ist proportional zur Einsatzmenge der **Sens**. Dies zeigt sich durch den in Abbildung 56 dargestellten linearen Zusammenhang der Kationenaktivität und der Einsatzmenge des **Sens**, wobei die Werte bei Bestrahlung bis zum kompletten Ausbleichen der Absorber **S1** und **S5** erhalten werden. Somit liegt die Annahme eines Reaktionsmechanismus zur Kationenbildung unter direkter Beteiligung des Sensibilisators nahe. Bei keinem der Sensibilisatoren ist eine Ausbeute von 100 % festzustellen, obwohl eine komplette Abnahme der Absorptionsbande der Absorber eine komplette Zersetzung zu den Photoprodukten darlegt. Die geringere Kationenausbeute lässt sich auf Nebenreaktionen oder nucleophilen Gruppen der Photoprodukte des **Sens**, wie die in Kapitel 4.1.1.3 in Abbildung 40 dargestellten (Benz-)indolderivate, die das generierte Proton binden, zurückführen.

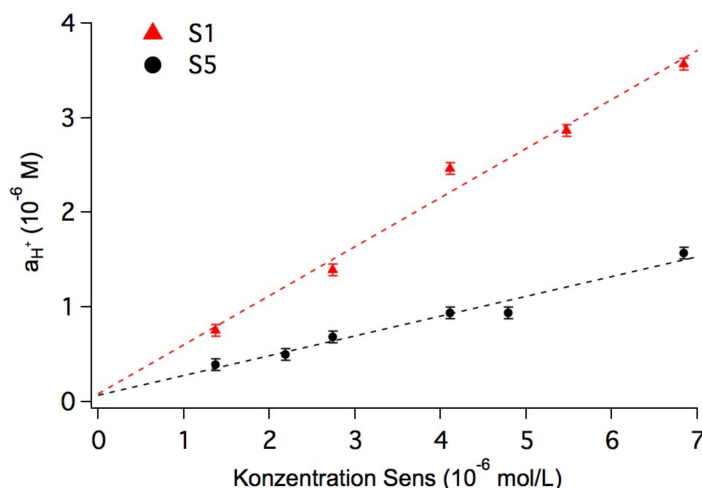


Abbildung 56: Bildung von Kationen nach 10 Minuten Bestrahlung (790-LED; $I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) in Kristallisationsschale ($r=2,5 \text{ cm}$) von **S1** und **S5** bei verschiedenen Konzentrationen mit **tBPI-PF₆** (0,3g/L) als Initiator in Aceton ($V=10 \text{ mL}$). (---) lineare Regression zur Darstellung des proportionalen Zusammenhangs

Die Unterschiede der Kationenausbeute zwischen den Absorbern **S1** bis **S6** kann auf die Bildung von Photoprodukten unterschiedlicher Molekülgröße zurückgeführt werden. Dabei sind die hauptsächlich gebildeten Photoprodukte **P3** und **P4** stärkere Nucleophile als Produkte bei denen das konjugierte Doppelbindungssystem noch vorliegt. Durch den mesomeren Effekt ist der nucleophile Charakter des Stickstoffatoms abgeschwächt.

Die Untersuchung der zeitabhängigen Bildung der Kationen der verschiedenen Barbiturate zeigt unterschiedliche Bildungsraten des **RhB-H⁺** in Abbildung 57. Für diese Untersuchung wurden die Stoffmengen der Sensibilisatoren variiert, so dass bei unveränderter Bestrahlungsintensität mit der LED-790 die gleiche Anzahl absorbierter Photonen realisiert werden konnte. Die Konzentration des **RhB-H⁺** beziehungsweise a_{H^+} können mit Gleichung 31 und nach Integration mit Gleichung 32 angepasst werden. Dafür wird der zuvor gezeigte proportionale Zusammenhang zwischen $[\text{Sens}]_t$ und a_{H^+} für die gesamte Reaktionszeit angenommen (Gleichung 33).

Im Anfangsstadium der Photoreaktion gilt unter den gegebenen Bedingungen ($d = 0,5 \text{ cm}$; $E'_\lambda \gg 2,3$) eine Reaktion nach nullter Ordnung und die Kationenbildungsrate ist proportional zur Zeit [BECK 91d]. Durch den Vergleich der Steigung der Tangenten im Anfangsbereich der Funktion ist die Reaktivität der Kationenbildung bestimmbar. Die Sensibilisatoren **S1** und **S6** besitzen zum Beginn der Bestrahlung eine ähnlich hohe Bildungsrate von Kationen. Bei vollständig abgelaufener Reaktion nimmt die Kationenbildungsrate ab und erreicht im Plateau den maximalen Umsatz der Kationenbildung, der sich zwischen den Absorbern unterscheidet.

$$-\frac{d[Sens]}{dt} = \varphi_{Sens} \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-E'_\lambda}) \quad \text{Gl. 31}$$

$$[Sens]_t = \frac{1}{\varepsilon' d} \cdot \ln \left(1 + e^{[Sens]_0 \varepsilon' d - \varphi_{Sens} I_0 \varepsilon' t} - e^{-\varphi_{Sens} I_0 \varepsilon' t} \right) \quad \text{Gl. 32}$$

$$([Sens]_0 - [Sens]_t) \cdot Q = a_{H^+} \quad \text{Gl. 33}$$

φ_{Sens} : differentielle Quantenausbeute der Photoreaktion, E'_λ : Extinktion des natürlichen Logarithmus, Q : Kationenausbeute des **Sens**; $[Sens]_0$: Sensibilisatorkonzentration bei $t=0$; ε' : Extinktionskoeffizient; d : Schichtdicke [BECK 91d]

Der Absorber **S5** ist weniger reaktiv als das äquivalente Thiobarbiturat **S6** und zeigt somit in Aceton die bereits oben diskutierte gegenteilige Effizienz im Vergleich zur Photopolymerisation der Acrylatmonomere. Die Sensibilisatoren **S2** und **S3** sind aufgrund äußerst geringer Kationenbildungsrate nicht in Abbildung 57 dargestellt. Diese niedrige Effizienz lässt sich nicht durch strukturelle Unterschiede und den ermittelten Daten der Fluoreszenzquantenausbeute und des Oxidationspotentials der Barbiturate erklären, da diese sich zu den anderen Barbiturattypen nur geringfügig unterscheiden. Eine schlechte Solvation der Absorber sollte ebenfalls auszuschließen sein, da die in Kapitel 4.1.1.2 in Abbildung 38 ermittelte Löslichkeit ähnlich hoch oder teilweise höher liegt.

Die Sensibilisatoren (**S15** bis **S19**) mit einem Absorptionsmaximum > 900 nm zeigen bei Bestrahlung keine Bildung von Kationen. Dies ist ebenso wie im Fall der Untersuchung der radikalischen Polymerisation auf die dominierende Rolle Desaktivierung des angeregten Zustandes durch innere Umwandlung zurückzuführen. Zudem ist ΔG_{ET} bei diesen Sens und den Initiatoren **tBPI**⁺ und **Triazin A** positiv (vgl. Tabelle 8).

Die Phenyltetrazoltypen der Cyanine bilden bei Bestrahlung (**S7-S10**: 790-LED $I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; **S11**: 850-LED $I=64 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) mit dem **tBPI-PF₆** und **tBPI-BPh₄** als Initiator ebenfalls keine Kationen. Bei dieser Bestrahlung findet kein Zerfall der Absorber statt. Das ist erkennbar an der konstanten Absorptionsbande im Vis/NIR-Spektrums. Es werden keine Kationen gebildet, da auch kein Zerfall des Sensibilisators erfolgt. Hingegen läuft die Photoreaktion über den Elektronentransfer zur Radikalbildung bei **S7-S11**, wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, jedoch ab.

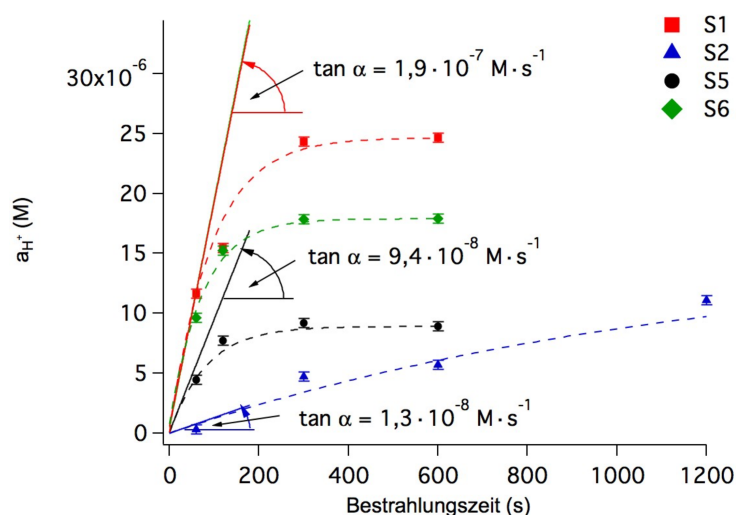


Abbildung 57: Zeitabhängige Kationenbildung verschiedener Sensibilisatoren mit **tBPI-PF₆** (0,3g/L) als Initiator in Aceton (V=10 mL). Abgleich der Absorption der Sensibilisatoren mit der Emission 790-LED ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) über Variation der Sensibilisatorkonzentration (**S1**: $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; **S2**: $13,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; **S5**: $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; **S6**: $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). (---) Anpassung der Messwerte nach Gleichung 32 und 33; (—) Steigung der Tangente im Anfangsbereich der Reaktion zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kationenbildung

Die mangelnde Kationenbildung kann durch die hohe Photostabilität dieser Absorbenttypen erklärt werden. Dies spricht für eine Generierung der Kationen durch den Zerfall des Sensibilisators. Bei den Absorbent **S9** und **S10** sind Kationen erst nach einer Bestrahlung von 3 Stunden im Reaktionskolben ($V=100 \text{ mL}$; $c_{\text{Sens}}=3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $c_{\text{tBPI-PF}_6}=5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) unter Zersetzung des Absorbents nachweisbar. Somit werden die nachgewiesenen Kationen durch den Zerfall des **S9** und **S10** gebildet. Ein direkter Nachweis der Herkunft der Kationen kann durch die genutzten Untersuchungsmethoden nicht erfolgen und es müssten vielmehr Untersuchungen der Produkte mit deuterierten Substanzen als Sensibilisator und Initiator vorgenommen werden, um den Bildungsmechanismus der Protonen bzw. Kationen nachzuweisen.

Die Untersuchungen zur Variation des Initiators liefern eine hohe Reaktivität der Iodoniumsalze im Vergleich zum **Triazin A** (Abbildung 58, links). Diese Erkenntnis deckt sich mit der Untersuchung der Reaktivität bei Variation der Initiatoren zur radikalischen NIR-Photopolymerisation. Dabei ist die geringe Reaktivität des **Triazin A** auf eine langsamere Photoreaktion mit dem Sensibilisator zurückzuführen [SCHM 16b]. Hierfür ist eine geringere Wechselwirkung zwischen **Triazin A** und den Sensibilisatoren im Vergleich zu den Iodoniumsalzen verantwortlich, wie bereits in Kapitel 4.1.2 anhand der Absorptionsspektren von **S5** in Gegenwart des Initiators diskutiert wurde (vgl. Abbildung 47).

Die Reaktivität zwischen den Iodoniumverbindungen **tBPI-PF₆** und **tBPI-NTf₂** unterscheidet sich vergleichsweise geringfügig. Die höhere Reaktivität des **tBPI-PF₆** zum **tBPI-NTf₂** lässt sich auf unterschiedliche Dissoziation der korrespondierenden Säure des Anions oder das unterschiedliche Verhältnis von Ionenpaaren zu

dissoziierten Ionen des Iodoniumsalzes in der Lösung zurückführen. Iodoniumsalze mit Halogenidanionen, wie **tBPI-Chlorid** ($Q_{\text{Kation}}=1,8\%$) und **tBPI-Bromid** ($Q_{\text{Kation}}=0,9\%$), setzen bei Bestrahlung mit einem IR-Strahler (EW 18 von Heaeus Noblelight, Leistungsdichte nicht bestimmt und vom Hersteller mit $\max 20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ angegeben, $t=60 \text{ s}$) nur wenig **RhB** um. Aufgrund des Vorliegen dieser Iodoniumsalze als Ionenpaaren in organischen Lösungen ist die Reaktivität vermindert [BRÖM 15] und eine Dissoziation gebildeter Kationen aufgrund der hohen Nucleophilie des Anions verringert.

Bei einer hohen Überschusskonzentration des Initiators ist eine relativ hohe Reaktivität der Kationenbildung zu beobachten, wie anhand der unterschiedlichen Steigung zum Start der Bestrahlung in Abbildung 58 rechts zu erkennen ist. Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen des Sensibilisators und des Initiators nimmt die Reaktivität rapide ab. Bei Variation der Konzentration des **S5** lässt sich zu Reaktionsbeginn in Abbildung 59 stets eine ähnlich hohe Bildungsrate der Kationen mit nur geringer Abweichung feststellen. Eine Erhöhung der Sensibilisatorkonzentration führt zu keiner Erhöhung der Reaktivität, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Konzentration von **Sens*** zu erzielen ist, wobei dies im Zusammenhang mit der Zahl der emittierten Photonen der Lichtquelle steht.

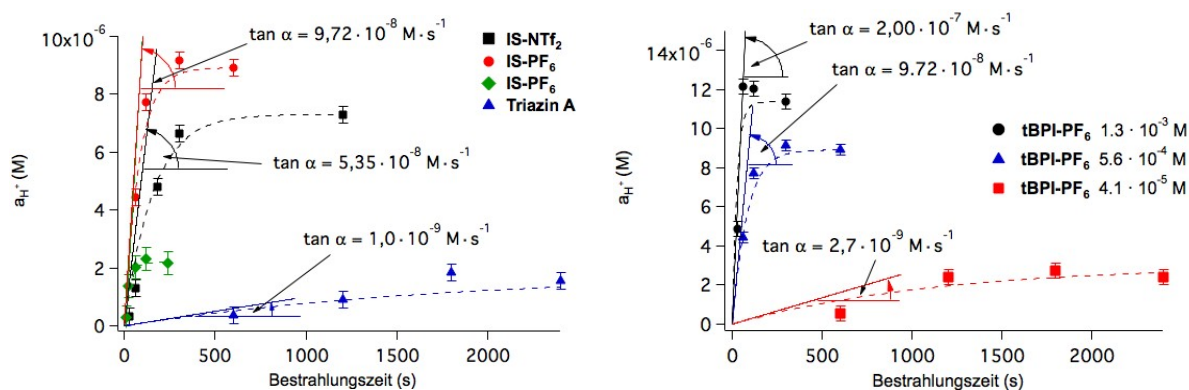


Abbildung 58: links Zeitabhängige Bildung von Kationen des Initiatorsystems mit **S5** und variierendem Initiator in Aceton (---)Anpassung der Messwerte nach Gleichung 32 und 33; (—) Steigung der Tangente im Anfangsbereich der Reaktion zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kationenbildung; ($V=10 \text{ mL}$; \bullet : $c(\text{tBPI-PF}_6)=5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacklozenge : $c(\text{tBPI-PF}_6)=5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacksquare : $c(\text{tBPI-NTf}_2)=4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacktriangle : $c(\text{Triazin A})=7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 790-LED $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); rechts Variation der Initiatorkonzentration in Aceton ($V=10 \text{ mL}$; $c(\text{S5})=4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 790-LED $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$);

Somit ist auch bei Erhöhung der Konzentration von **S5** keine höhere Reaktivität erreichbar, da die Bestrahlung bei den gewählten Reaktionsbedingungen auch bei geringster Konzentration von **S5** unter Totalabsorption des Lichts ($E > 2,0$) erfolgt, also alle emittierten Photonen zur Anregung genutzt werden. Die Reaktivität der Photoreaktion wird aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers

durch Zusammentreffen der Moleküle erhöht, wobei diese maßgeblich durch die Konzentration des Initiators oder der Intensität der Bestrahlungsdosis beeinflusst ist. Der maximale Wert der Kationenaktivität a_{H^+} ist neben den bereits oben beschriebenen Zusammenhang mit der Konzentration des Sensibilisators noch von der Initiorkonzentration abhängig. Bei dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus in Abbildung 60 ist nicht von einem Einfluss der Initiorkonzentration auf die maximale Ausbeute auszugehen, da **Sens**^{•+} vermutlich nicht durch einen Elektronentransfer zu **Sens** zurückgebildet wird und der Sensibilisator nicht katalytisch wirkt.

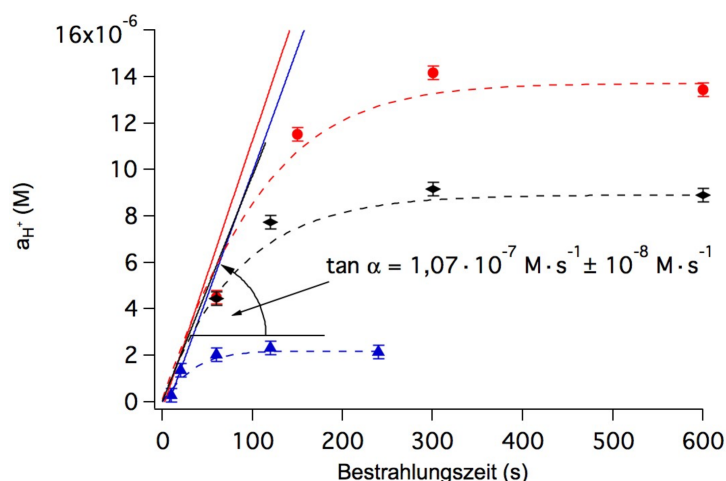


Abbildung 59: Zeitabhängige Bildung von Kationen des Initiatorsystems **S5** und **tBPI-PF₆** ($5,6 \cdot 10^{-4}$ M) in Aceton ($V=10$ mL) bei Variation der Sensibilisatorkonzentration unter Bestrahlung mit der 790-LED ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). (---) Anpassung der Messwerte nach Gleichung 32 und 33; (—) Steigung der Tangente im Anfangsbereich der Reaktion zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kationenbildung (■: $c(\text{S5})=6,8 \cdot 10^{-5}$ M; ♦: $c(\text{S5})=4,1 \cdot 10^{-5}$ M; ▲: $c(\text{S5})=1,4 \cdot 10^{-5}$ M)

Eine Möglichkeit ist jedoch die Beeinflussung des Initiators auf den Mechanismus der Zerfallsreaktionen des Sensibilisators und das Ausbilden mehr oder weniger nucleophiler Photoprodukte. Eine umfassende Auswertung der kinetischen Parameter der Kationenbildung setzt die Kenntnis des kompletten Reaktionsmechanismus voraus. Dieser ist für die Elektronentransferreaktion zwischen Sensibilisator und Initiator und die Bildung von Protonen aus den Produkten für andere Verbindungen als die untersuchten Heptamethincyanine als **Sens** und Diaryliodoniumsalzen bereits beschrieben [CRIV 78, CRIV 81b, NECK 95a, YAGC 10]. Dabei bleiben jedoch der photochemische Zerfall des Sensibilisators und weitere mögliche Nebenreaktionen wie beispielsweise der generierten Säure mit dem Sensibilisator [SCHM 16a] unberücksichtigt. Abbildung 60 liefert eine Zusammenfassung aller möglichen Haupt- und Nebenreaktionen, die zur Generierung und Verbrauch von Kationen führt.

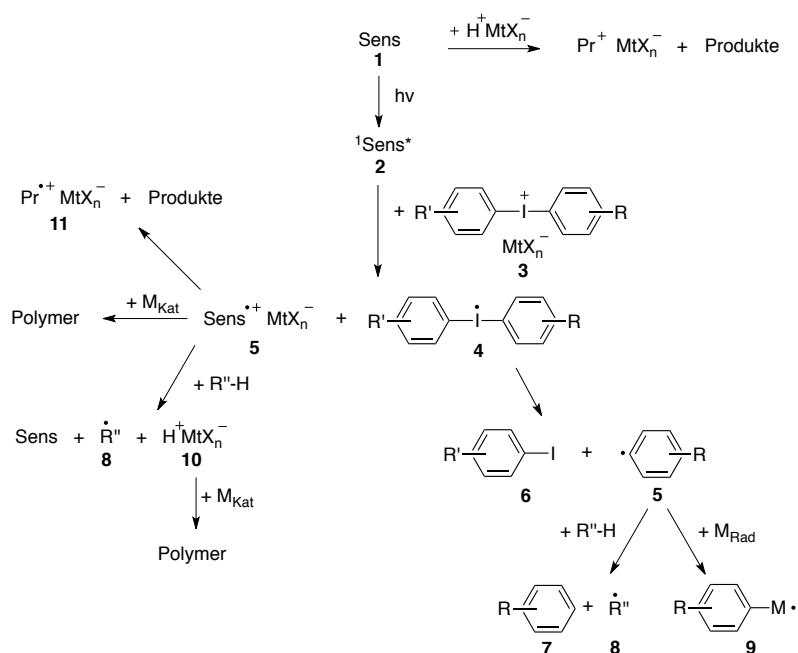


Abbildung 60: Photosensibilisierte Reaktion der NIR-Absorber (**Sens**) und Diaryliodoniumverbindung zur Generierung der Kationen, Radikale und weiteren Photoprodukten des Absorbers und Coinitiators und der konkurrierenden Zersetzung des Sens durch Brönsted-Säuren [CRIV 78, CRIV 09, NECK 95a, SCHM 16b, YAGC 10]

Dabei werden lediglich aus der Literatur bekannte Reaktionen angegeben, die durch die geschilderten Ergebnisse der Untersuchung des NIR-Initiatorsystems zulässig sind. Eine detaillierte Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist in [SCHM 16a] und [SCHM 16b] beschrieben. Die Elektronentransferreaktion erfolgt aus dem angeregten Singulettzustand des Sensibilisators **2** mit dem Akzeptor, in diesem Fall das Iodoniumkation **3**. Die Folgereaktionen sind Zerfallsreaktionen der Produkte aus der Redox-Reaktion, die sowohl Kationen als auch Radikale im Reaktionsverlauf bilden. Neben der radikalischen Polymerisation ist es mit dem Initiatorsystem möglich kationisch-induzierte Polymerisationen zu initiieren. Der Zerfallsmechanismus des Reduktionsproduktes **4** ist in Abbildung 60 auf der rechten Seite dargestellt. Es bildet sich das Aryliodid und ein Radikal, das mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomer zu **9** reagiert oder über H-Abstraktion beispielsweise mit der Matrix die Produkte **7** und **8** gebildet werden. Die linke Seite stellt die Folgereaktionen des Oxidationsproduktes **5** zur Bildung von Kationen dar. Neben der direkten Initiierungsreaktion der kationisch polymerisierbaren Monomere mit **5** ist ebenfalls eine H-Abstraktion mit Molekülen des umgebenden Mediums möglich. Es entsteht ein weiteres Radikal **8** und die Brönstedsäure **11** vom Anion des Iodoniumsalzes, die eine kationische Polymerisation initiieren kann. Wie schon in Kapitel 4.1.1.4 gezeigt wurde, ist ein Zerfall zu **8** und weiteren Nebenprodukten möglich. Weitere Nebenreaktionen der reaktiven Verbindung **8** zur Bildung von Radikalen oder Kationen sind weiterhin nicht auszuschließen. Eine weitere Nebenreaktion ist der

Zerfall mit der gebildeten Brönstedsäure **10** [SCHM 16a]. Eine genauere Analyse des Reaktionsmechanismus und der kinetischen Parameter ist aufgrund der Kurzlebigkeit der Zwischenprodukte und des Auftretens einer Vielzahl von Nebenprodukten in diesem Rahmen nicht möglich.

4.2.2 Kationische Photopolymerisation von Epoxiden, Oxetanen und Aziridinen

Die Photopolymerisation der häufig verwendeten Sauerstoffheterocyclen [CRIV 99, FOUA 12e, SANG 14, YAGC 10, XIAO 13a, XIAO 13b] mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** / **tBPI-NTf₂** ist nicht möglich. Die Bestrahlung der Monomerproben **Epikote 357** und **Oxetan-MeMeOH** mit der LED-790 führt auch nach einer Dauer von einem Tag in Folge der Inhibierung durch nucleophile Zerfallsprodukte des **Sens** (**P3**, **P4** und **P5** in Abbildung 40) zu keiner Härtung des Monomeren. Folglich ist die kationische Polymerisation von Sauerstoffheterocyclen wegen Bildung dieser stickstoffhaltigen Verbindungen, welche das gebildete Kation binden [GOET 89], verhindert und das NIR-Initiatorsystem mit Heptamethincyaninen als **Sens** für diesen Fall ineffizient. Im Gegensatz dazu polymerisiert das Monomer **PZ-28**, ein Derivat des Methylaziridins, in Kombination mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) mit relativ langsamer Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb von 2 Tagen zu einer gehärteten Filmschicht. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit und des geringen Signals von $\Delta Q/\Delta t$ kann diese Polymerisation nicht mit der Photo-DSC verfolgt werden. Dies ist auf die Methylgruppe am Aziridinring zurückzuführen, welche die Polymerisierungseffizienz aufgrund sterischer Hinderung reduziert [GOET 85]. Im Zuge einer an der Hochschule Niederrhein durchgeführten Abschlussarbeit [VOGT 01] wurden aus diesem Grund Aziridinverbindungen aus Abbildung 29 durch eine Additionsreaktion von Acrylaten mit Aziridin nach einer bekannten Vorschrift hergestellt [XIE 02]. Diese konnten wegen der höheren Reaktivität im Vergleich zum **PZ-28** innerhalb von einer Stunde bei Bestrahlung mit der LED-790 und dem NIR-Initiatorsystem gehärtet werden, wie die Messungen mit der Photo-DSC in Abbildung 61 zeigen. Dabei wurde das NIR-Initiatorsystem in Form einer 50%igen Lösung in Propylencarbonat für ein schnelles Einarbeiten in das Monomer zugegeben. Aufgrund der lebenden Polymerisation erfolgt diese sonst nach Initiierung durch das Raumlicht im Dunkeln während des Lösevorgangs des Initiators im Monomer. Die Messkurven unterscheiden sich im Vergleich zu den Messungen der radikalischen Polymerisation von **TPGDA**,

TMPTA und **HDDA** durch eine geringere Reaktivität und breiteren Peaks der exothermen Wärmemenge durch die Polymerisationsreaktion mit späterem Erreichen von $\Delta Q/\Delta t_{\max}$. Teilweise treten zwei Reaktionspeaks auf, wie im Fall des **AZ-HDDA**. Die nachgelagerte Polymerisation lässt sich jedoch nicht durch den Initiierungsmechanismus der kationischen Polymerisation durch das NIR-Initiatorsystem erklären. Lediglich **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** zeigen einen schmalen Peak von $\Delta Q/\Delta t$. Die verbliebenen Acrylatgruppen der Monomere reagieren dabei bei Bestrahlung über eine radikalische Polymerisation.

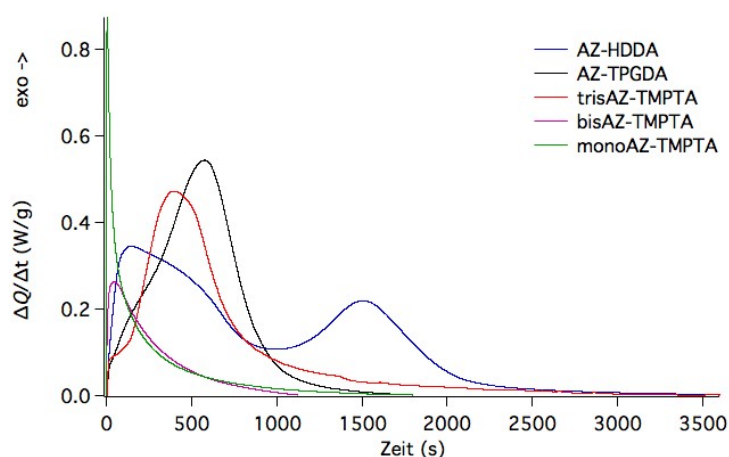


Abbildung 61: Reaktivität aus den Photo-DSC Messungen der Photopolymerisation von **AZ-HDDA**, **AZ-TPGDA**, **trisAZ-TMPTA**, **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) [VOGT 01]

Die radikalische Polymerisation läuft schneller als die kationische Polymerisation ab und liefert bei höherer Konzentration acrylatischer Doppelbindungen ein höheres $\Delta Q/\Delta t_{\max}$. Diese Monomere, die sowohl radikalisch als auch kationisch polymerisieren, vereinen in Verbindung mit dem NIR-Initiatorsystem den Vorteil beider Polymerisationsarten. Bei Bestrahlung wird durch die radikalische Polymerisation eine schnelle Härtung erreicht, wobei der Speichermodul der Beschichtung im weiteren Verlauf auch ohne weitere Bestrahlung durch die "lebende" kationische Polymerisation [DECK 90a] weiter zunimmt. Dies kann in Zugversuchen mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) in Abbildung 62 gezeigt werden. Dabei wird das flüssige Monomer mit dem NIR-Initiatorsystem auf einem Textil als Hilfssubstrat mit der LED-790 für eine Stunde bestrahlt und die weitere Zunahme des Speichermoduls E' nach Abschalten der LED-790 gemessen. Beim **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** steigt E' aufgrund der radikalischen Polymerisation rapide an und nimmt auch nach Beendigung der Bestrahlung nach 60 Minuten weiterhin zu. E' steht laut Gleichung 34 beim vernetzten Polymer im proportionalen Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte [SPER 06c]. Diese gilt für Temperaturen 40 K oberhalb der Glasübergangstemperatur und somit bis zum Reaktionsabbruch. Dieser erfolgt nach

1. Ordnung, da die T_G bis in den Bereich der Umgebungstemperatur ansteigt und reaktive Polymerketten eingeschlossen werden und kein weiterer nennenswerter Umsatz erfolgt.

$$E' = 3n \cdot R \cdot T$$

Gl. 34

n =Netzwerkdichte; R =universelle Gaskonstante; T =Temperatur

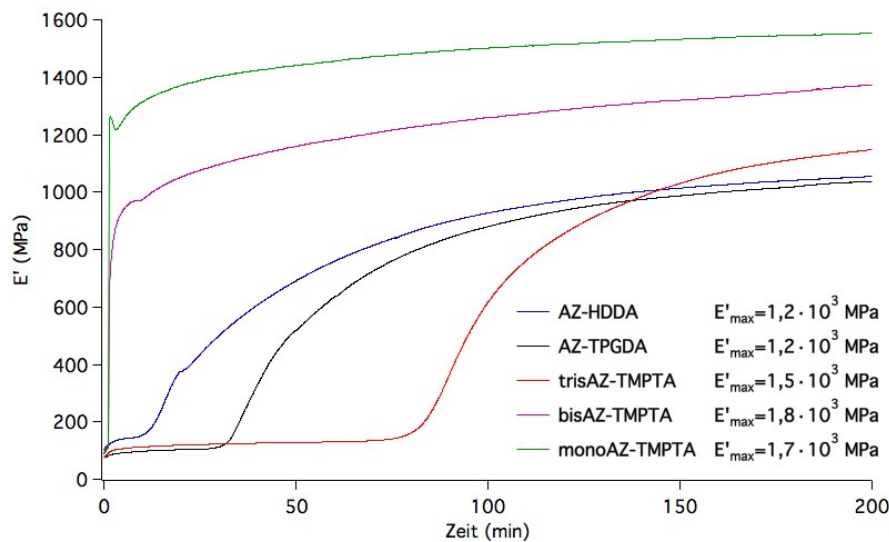


Abbildung 62: Zunahme des Speichermoduls E' des Zugversuches mit der DMA zur Beurteilung der Photopolymerisation von **AZ-HDDA**, **AZ-TPGDA**, **trisAZ-TMPTA**, **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) [VOGT 01]; E'_{\max} : Speichermodul nach 24 Stunden

Die Zunahme des Speichermoduls in der Dunkelphase ist bei den Monomeren, die keine Acrylatgruppen besitzen höher, da die kationische Polymerisation ein lebender Prozess ist und bis zum Abbruch verläuft. Allerdings verlaufen kationische Polymerisationen immer langsamer im Vergleich zu radikalischen Polymerisation. Zum Ende der Messung nach 24 Stunden werden bei den Monomeren ähnlich hohe E'_{\max} festgestellt.

4.3 Thermische Initiierung der Polymerisation mit dem NIR-Initiatorsystem

Das Verständnis des Verhaltens des NIR-Initiatorsystems bei höheren Temperaturen besitzt eine große Bedeutung, da bei Bestrahlung mit Laserlicht mit dem in 3.1.5 beschriebenen System eine lokale Temperaturerhöhung bei den Filmen mit **UDMA-TMHDI** abhängig von der Konzentration des **Sens** bis zu 70 °C und bei Pulverlacken bis zu 500 °C möglich ist, was mittels Temperaturmessung mit einer Wärmebildkamera E50 von FLIR Systems ermittelt wurde. Die Initiierungstemperatur der thermisch induzierten Polymerisation durch das NIR-Initiatorsystem wurde mittels DSC-Messungen und Ermittlung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisationsenthalpie bestimmt. Die reinen Monomere **HDDA**, **TPGDA** und **TMPTA** polymerisieren wie in Tabelle 11 und Abbildung 63 angegeben bei Temperaturen zwischen 150 °C bis 170 °C unter Inertgasatmosphäre. Dies ist auf eine Radikalbildung durch die temperaturbedingte Bildung von initiierenden Spezies zurückzuführen [CRIV 81, CRIV 83].

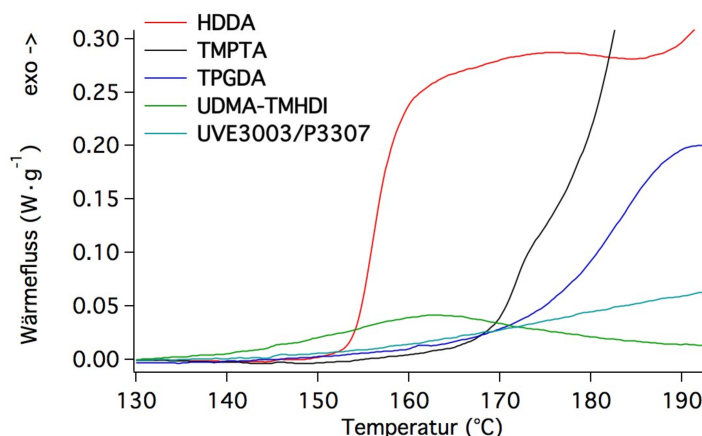


Abbildung 63: DSC-Messdaten der thermisch-initiierten Polymerisation der reinen Monomere **HDDA**, **TPGDA**, **TMPTA**, **UDMA-TMHDI** und dem Präpolymerengemisch **UVE3003** 80,0 Gew% zu **P3307** 20,0 Gew%

Tabelle 11: Initiierungstemperatur für die thermische Polymerisation der Monomere; DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: 10 K·min⁻¹); ^aPräpolymerengemisch im Verhältnis von **UVE3003** 80,0 Gew% zu **P3307** 20,0 Gew%

Monomer	T _{Polymerization}
TPGDA	163°C ± 7°C
HDDA	153°C ± 3°C
TMPTA	167°C ± 3°C
UDMA-TMHDI	142°C ± 5°C
UVE3003/P3307^a	159°C ± 5°C

4.3.1 Thermisch-induzierte radikalische Polymerisation

Die thermische Initiierung des Initiators unter Ausschluss und unter Anwesenheit von Sensibilisatoren zeigt den Einfluss auf den Mechanismus der thermisch-induzierten Radikalbildung der Initiatoren. **Triazin A** und die Iodoniumsalze **tBPI-NTf₂⁻** und **tBPI-PF₆⁻** haben keinen Einfluss auf die in Abbildung 64 dargestellte Initiierungstemperatur der Polymerisation der Monomere, weshalb die Initiierung der Polymerisation auf gleiche Weise unter Bindungsspaltung erfolgt. Das **tBPI-BPh₄⁻** reduziert die Onset-Temperatur für die thermische Polymerisation, während beim **iPMPI-B(PhF₅)₄** nur eine geringfügige Verringerung der Polymerisationstemperatur festzustellen ist. Eine Kombination aus Initiator und Sensibilisator, wie der Verbindung **S5**, setzt die Initiierungstemperatur für die untersuchten Systeme herab. Die Onset-Temperatur für das Einsetzen der radikalischen Polymerisation ist bei Zugabe des **S5** ohne Anwesenheit von **Triazin A** oder Iodoniumsalzen nahezu unverändert im Vergleich zum reinen Monomer.

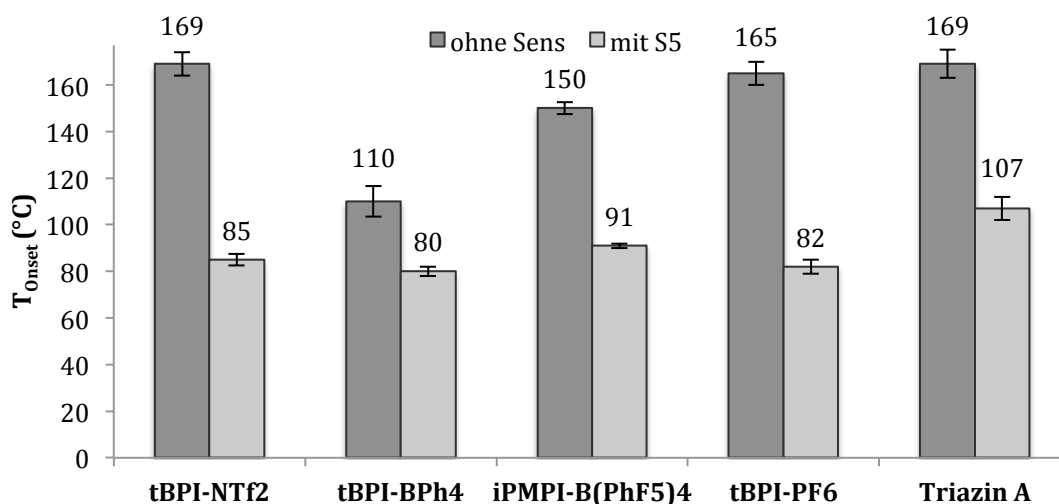


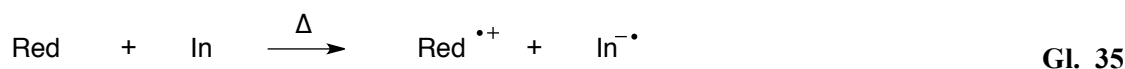
Abbildung 64: Initiierungstemperatur der Polymerisation von **TPGDA** durch die Initiatoren und dem NIR Initiatorsystem ($\beta_{S5} = 0,1$ Gew% / $\beta_{Initiator} = 2,0$ Gew%); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die Initiatorsysteme, die bei Temperaturen unterhalb der thermischen Initiierung des reinen Monomeren eine radikalische Polymerisation auslösen, enthalten stets eine oxidierbare Komponente, wie den Sensibilisator oder die elektrochemisch aktiven Anionen **BPh₄⁻**. Das alleinige Vorhandensein eines Initiators, wie das **Triazin A** bzw. Iodoniumkation (**tBPI⁺**), oder Sensibilisators reduziert nicht die Polymerisationstemperatur im Vergleich zum reinen Monomer.

Weiterhin wurde die thermische Polymerisation von **TPGDA** bei Anwesenheit von **Ferrocen** (0,1 Gew%) und **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) als Referenz untersucht. Das **Ferrocen** besitzt ein ähnliches Oxidationspotential wie die Heptamethincyanine von

+0,40 V und eine Reduktion des **tBPI**⁺ oder des **Triazin A** ist ohne Licht thermodynamisch nicht begünstigt ($\Delta G_{\text{Et}}(\text{tBPI}^+) = 105 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{Et}}(\text{Triazin A}) = 96 \text{ kJ/mol}$; berechnet mit Gleichung 1 in Kapitel 2.1.1.3). Auch im Fall des **Ferrocen** als Reduktionsmittel findet ein Absenken des Onsets der Polymerisationstemperatur auf 100 °C statt. Dies impliziert eine Elektronentransferreaktion zwischen einem Reduktionsmittel und den reduzierbaren Initiatoren, die thermisch induziert wird. Die Bildung der Radikale folgt aus der Reduzierung der Initiatoren zu **In**[•].

Der in der Literatur vorgeschlagene Mechanismus der thermisch-induzierten Radikalbildung des Initiatorsystems mit einem Reduktionsmittel (Red), in diesem Fall **Sens** oder das **BPh₄**⁻, ist in den Gleichungen 35 und 36 dargestellt [CRIV 81a, CRIV 83]. Ein Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand ist unwahrscheinlich. Eine Abschätzung der nötigen Temperaturerhöhung zur Aktivierung der Elektronentransfer lässt sich nach dem Ansatz von Boltzmann mit Gleichung 22 treffen. Für den Fall der Anregungsenergie E_{00} der Wellenlänge 790 nm beträgt die zu überwindende Temperaturdifferenz bei einer Belegung von N_1/N_0 mit 1/100 bereits mehrere tausend Grad Celsius.



Die DSC-Messungen zur Bestimmung der thermischen Polymerisation wurden unter Verwendung verschiedener Cyaninverbindungen in Abbildung 65 mit dem Initiator **tBPI-NTf₂** und **Triazin A** durchgeführt. Dabei zeigen die Barbiturattypen mit dem **tBPI-NTf₂** den niedrigsten Onset für das Eintreten der Polymerisation. Die Absorber **S8** und **S13**, die aus der Gruppe der Phenyltetrazolthioether- und Phenylthioethertypen ausgewählt wurden, setzen die Initiierungstemperatur im Vergleich zum reinen Monomer ähnlich stark herab. Die Absorber (**S15-S16**) mit Absorption > 900nm zeigen mit dem **tBPI-NTf₂** eine Initiierungstemperatur über 160°C, weshalb nicht von einer durch die Radikalbildung des Initiatorsystems getriebenen Polymerisation auszugehen ist. Im Vergleich dazu polymerisiert das Monomer in Gegenwart der Sensibilisatoren **S15**, **S16** und **S17** mit dem **Triazin A** bereits bei etwa 140°C.

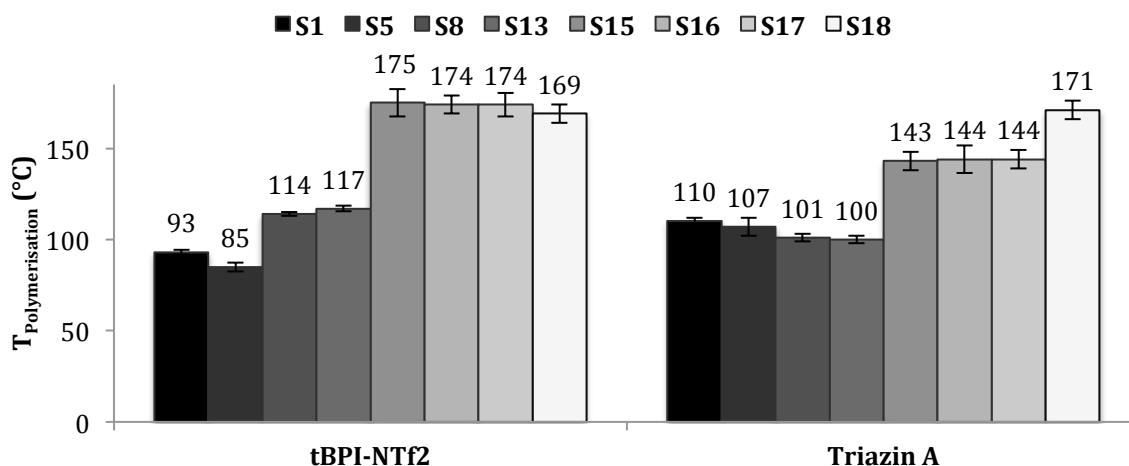


Abbildung 65: Initiierungstemperatur der Polymerisation von **TPGDA** durch die Initiatoren und dem NIR Initiatorsystem mit verschiedenen Sensibilisatoren ($\beta_{\text{Sens}} = 0,1 \text{ Gew\%}$ / $\beta_{\text{Initiator}} = 2,0 \text{ Gew\%}$); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Es scheint, dass eine Korrelation mit der Untersuchung der photonisch-induzierten Polymerisation mit den NIR-Initiatorsystemen möglich ist. Somit erfolgt eine Reduktion der Initiierungstemperatur bei den Sensibilisator-Initiator Kombinationen, die auch photoinitiert mit hoher Effizienz reagieren. Das wird in Abbildung 66 am Beispiel der Reaktion mit dem Initiator **tBPI-BPh₄** gezeigt. Bei hohen Initiatorkonzentrationen wird die Polymerisationstemperatur weiter herabgesetzt, wobei die Abhängigkeit im Vergleich zum Einfluss der Art des Reduktionsmittels eine schwächere Auswirkung hat.

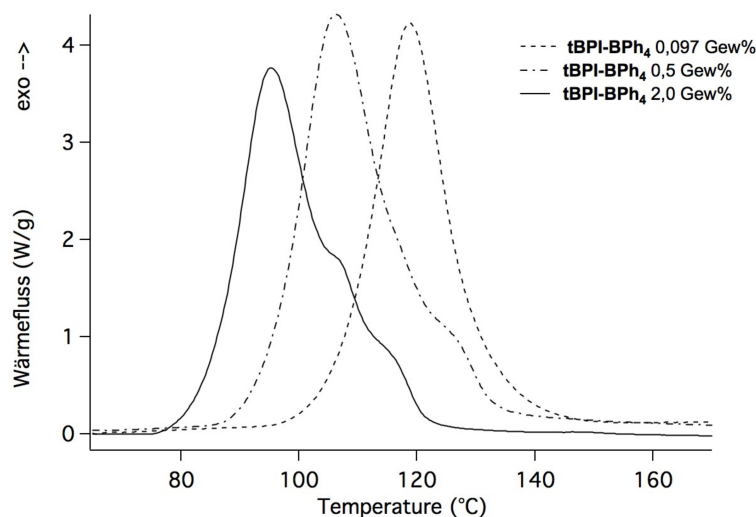


Abbildung 66: DSC Messungen zur Bestimmung der Initiierungstemperatur von **TPGDA** mit dem Initiatorsystem **S5** ($\beta = 0,1 \text{ Gew\%}$) und **tBPI-BPh₄** in unterschiedlichen Konzentrationen

In den anderen eingesetzten Monomeren **TMPTA** und **HDDA** beginnt die thermische Polymerisation des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** bei vergleichbaren Temperaturen wie beim **TPGDA** (Tabelle 12). Der Initiierungsmechanismus zur Bildung von Radikalen kann jedoch nicht detailliert beschrieben werden. Die Bedeutung der

thermischen Initiierung ist vor allem bei der Anwendung der laserinduzierten Polymerisation von Bedeutung, da bei der eingangs erwähnten Temperaturerhöhung bei der Bestrahlung neben der photonisch-induzierten Reaktion eine thermische Reaktion erfolgt.

Tabelle 12: Initiierungstemperatur für die thermisch induzierte radikalische Polymerisation der Monomere mit NIR-Initiator **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: 10 K·min⁻¹)

Monomer/Präpolymer	T _{Polymerization}
HDDA	85°C ± 4°C
TMPTA	90°C ± 3°C
UDMA-TMHDI	99°C ± 2°C

4.3.2 Thermisch induzierte kationische Polymerisation

Neben der thermisch induzierten radikalischen Polymerisation wurde zudem die Initiierung der kationischen Polymerisation von Epoxiden, Oxetanen und Aziridinen untersucht. Die kationische Polymerisation der Monomere wird durch das NIR-Initiatorsystem thermisch induziert. Dabei wird der exotherme Peak der kationischen Polymerisation des Aziridins **PZ-28** bei der DSC-Messung durch das NIR-Initiatorsystem herabgesetzt, wie die Daten in Tabelle 13 zeigen.

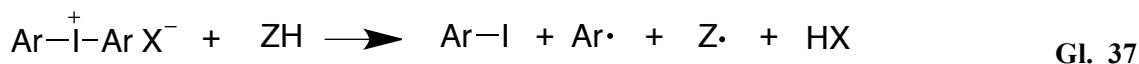
Tabelle 13: Initiierungstemperatur für die thermisch induzierte kationische Polymerisation der Monomere mit NIR-Initiator **S5** (0,1 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: 10 K·min⁻¹); ^aendotherme Enthalpie durch Sieden des Monomeren bei 150°C

Monomer	kein Initiator	S5 / tBPI-NTf₂
PZ-28	172°C ± 3°C	133°C ± 2°C
Epikote 357	keine Polymerisation	215°C ± 5°C
Oxetan-MeMeOH	keine Polymerisation ^a	151°C ± 5°C

Die heterocyclischen Sauerstoffverbindungen **Epikote 357** und **Oxetan-MeMeOH** polymerisieren ohne Initiatorsystem nicht, zeigen aber mit dem Initiatorsystem eine kationische Polymerisation. Die Initiierungstemperatur der Polymerisation ist beim **Epikote 357** im Vergleich zum **Oxetan-MeMeOH** aufgrund der höheren Viskosität und der geringeren Konzentrationsdichte der heterocyclischen Gruppen deutlich höher. Im Unterschied zu den Untersuchungen der kationischen Photopolymerisation ist auch eine Polymerisation der Heterocyclen mit Sauerstoffatom möglich.

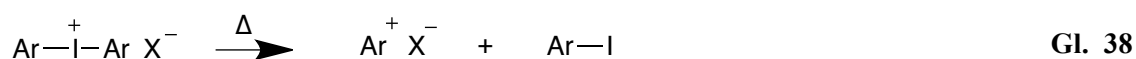
Die Initiierungstemperatur ist unabhängig davon, ob der Absorber **S5** anwesend ist. Beim **PZ-28** beträgt in Gegenwart des **tBPI-NTf₂** die Initiierungstemperatur 136 °C.

In der Literatur sind Redox-Systeme mit Diaryliodoniumsalzen beschrieben, wobei reduzierende Verbindungen wie Ascorbinsäure analog des in Gleichung 37 beschriebenen Reaktionsweges zur Kationenbildung führen [CRIV 81a]. Eine Bildung des Kations durch eine Elektronentransferreaktion mit dem Sensibilisator **S5** scheint nicht in Frage zu kommen, da kein Einfluss auf die Initiierungstemperatur festzustellen ist.



Weiterhin wurde bereits die Polymerisationsreaktion von Vinylethern (VE) untersucht und der in Gleichung 38 und Gleichung 39 gezeigte Bildungsmechanismus unter Zerfall des Diaryliodoniumsalzes zum Arylkation und einer anschließenden Reaktion mit dem Vinylether vorgestellt [CHEN 07, LEDW 78, SUND 91]. Diese Reaktion erfolgt ohne den Einfluss des Sensibilisators.

Wie bei der thermisch induzierten radikalischen Polymerisation ist eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus nicht komplett möglich und es kann nicht vollständig geprüft werden, ob die in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen zutreffend sind.



Die thermisch-induzierte Radikal- und Kationenbildung ist ein Aspekt des NIR-Initiatorsystems, der vor allem bei Bestrahlung mit dem IR-Strahler und der Laserstrahlung aufgrund der Wärmeentwicklung beachtet werden muss. Es ist somit davon auszugehen, dass neben der Radikal- und Kationenbildung, dessen Mechanismus in 4.1 und 4.2 erörtert wurde, auch thermisch die initiierenden Spezies gebildet werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit hat die thermische Initiierung auch eine Bedeutung für die NIR-härtenden Pulverlacksysteme, da bei der Anwendung dieser Beschichtungssysteme bei Temperaturen > 90°C operiert wird.

4.4 Polymerisation von Pulverlackharzen mit dem NIR-Initiatorsystemen

Die NIR-Photopolymerisation von Pulverlacken wurde in einem teilkristallinen Präpolymeren auf Basis eines Maleinatpolyesters mit der Bezeichnung **UVE3003** untersucht. Die Polymerisation der Doppelbindung des Maleinats benötigt zur Erzielung von vernetzten Polymeren ein Comonomer, da eine Homopolymerisation des Maleinats nicht möglich ist [DECK 90a]. Zur Copolymerisation kamen die bereits in Kapitel 4.1.2 untersuchten Acrylate **HDDA**, **TPGDA** und **TMPTA** zum Einsatz, wobei die Einsatzmenge so gering wie möglich gehalten wurde, damit das Präpolymer-Monomergemisch im festen Zustand und nicht als Lösung mit hoher Viskosität vorliegt. Weiter wurde ein Vinylurethan (**P3307**), das ebenfalls teilkristallin ist, als Comonomer verwendet. Die Ausgangsstoffe wurden mit den NIR-Initiatoren zu einem Pulver verarbeitet, das in der Schmelze als Film polymerisiert wurde. Als Sensibilisator wurde für die Untersuchung der photonisch-induzierten Polymerisation der **S5** ausgewählt, da dieser neben der hohen Reaktivität in den Monomeren eine hohe Löslichkeit in allen ausgewählten Monomeren besitzt.

4.4.1 Einfluss der thermisch-mechanischen Eigenschaften der Pulverlackharze auf die Reaktivität des NIR-Initiatorsystems

Einen grundlegenden Einfluss auf die Reaktivität der Photopolymerisation der Pulverlacksysteme hat die Temperatur. Die Bestimmung der Reaktivität mittels Photo-DSC-Messungen in Abbildung 67 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Photopolymerisation des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** in den Präpolymergemisch **UVE3003** / **HDDA** bei isothermen Bedingungen. Bei 90°C erreicht der Wärmefluss deutlich höhere Werte. Bei Bedingungen von 110°C ist bei dem Präpolymer-Monomergemisch keine Initiierung der Photopolymerisation mittels Photo-DSC nachweisbar. Die Reaktivität hängt von der Mobilität der beteiligten Moleküle im Präpolymer ab. Dieses beginnt ab 67 °C zu schmelzen und ist bei 90°C komplett geschmolzen (Abbildung 67 oben). Eine höhere Temperatur erhöht sowohl die Reaktivität der Polymerisation, die unmittelbar von der Diffusionsgeschwindigkeit der Primärradikale und des Monomeren beziehungsweise Präpolymeren abhängig ist, als auch die Reaktivität des Elektronentransfers zwischen Sensibilisator und Initiator über hochreaktive Zwischenstufen, deren Bildung von der Dynamik bedingt durch die Viskosität der Matrix abhängt [ZUSM 80, ZUSM 83].

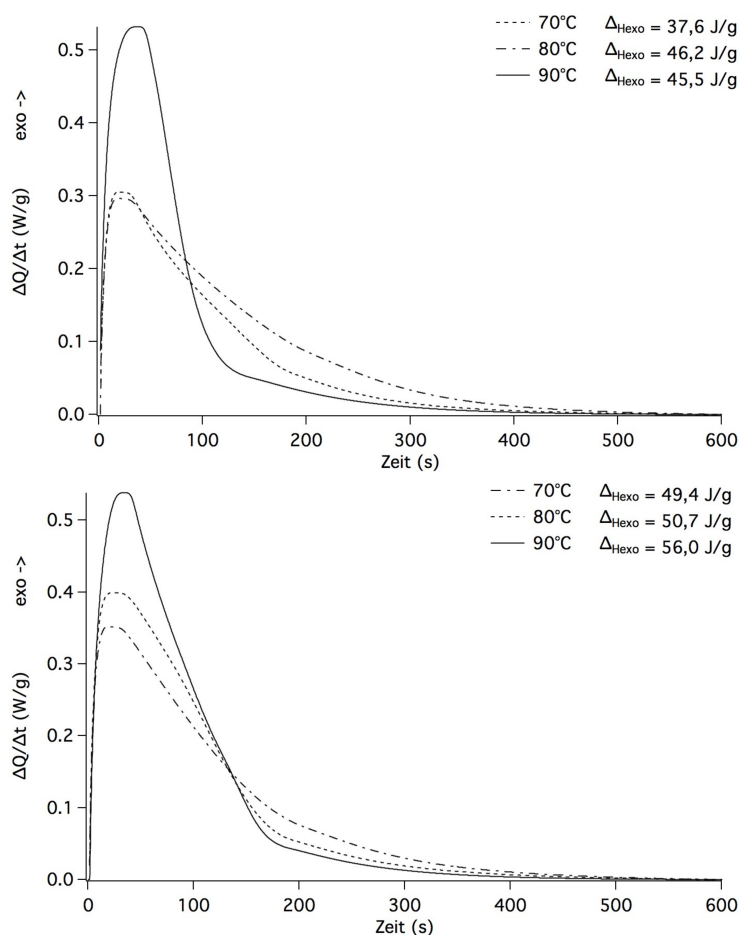


Abbildung 67. Photo-DSC Messung der Pulverlacke mit dem NIR Initiatorsystem (**S5** 0,06 Gew% / **tBPI-NTf₂** 2,0 Gew%) bei Bestrahlung mit LED-790 ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) bei verschiedenen Temperaturen (oben: **UVE3003** 93,0 Gew% **HDDA** 5,0 Gew%; unten: **UVE3003** 93,0 Gew% **HDDA** 7,0 Gew%)

Das Ausbleiben der photonisch-induzierten Polymerisation bei 110°C lässt sich durch eine bereits abgelaufene Polymerisation durch thermische Initiierung des NIR-Initiatorsystems erklären, die ab 116 °C auftritt (Tabelle 14).

Die Umsätze nach der Bestrahlung (LED-790) von 10 Minuten sind in ähnlicher Größenordnung mit der Tendenz, dass bei höheren Temperaturen größere Umsätze erzielt werden. Die Polymerisation kommt durch Diffusionskontrolle zum Erliegen, weshalb bei höheren Temperaturen aufgrund der höheren Dynamik der Matrix größere Umsätze erreicht werden. Im Fall von der Polymermischung mit 7,0 Gew% **HDDA** in Abbildung 67 unten sind breitere Peaks der exothermen Polymerisationsenthalpie und höhere Umsätze im Vergleich zur Massekonzentration von 5,0 Gew% des **HDDA** zu erkennen. Der höhere Anteil des Acrylats bewirkt eine Senkung der Viskosität und somit eine höhere Dynamik der Schmelze mit höherer Mobilität der initiiierenden Spezies, weshalb im vernetzten Zustand oberhalb des Glaspunktes im Maximum des Wärmeflusses eine höhere Reaktivität und ein höherer Umsatz erzielt wird.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen aus Tabelle 14 und Abbildung 68 rechts beschreiben die rein thermische Initiierung der radikalischen Polymerisation durch den **S5** mit dem Initiator **tBPI-NTf₂**.

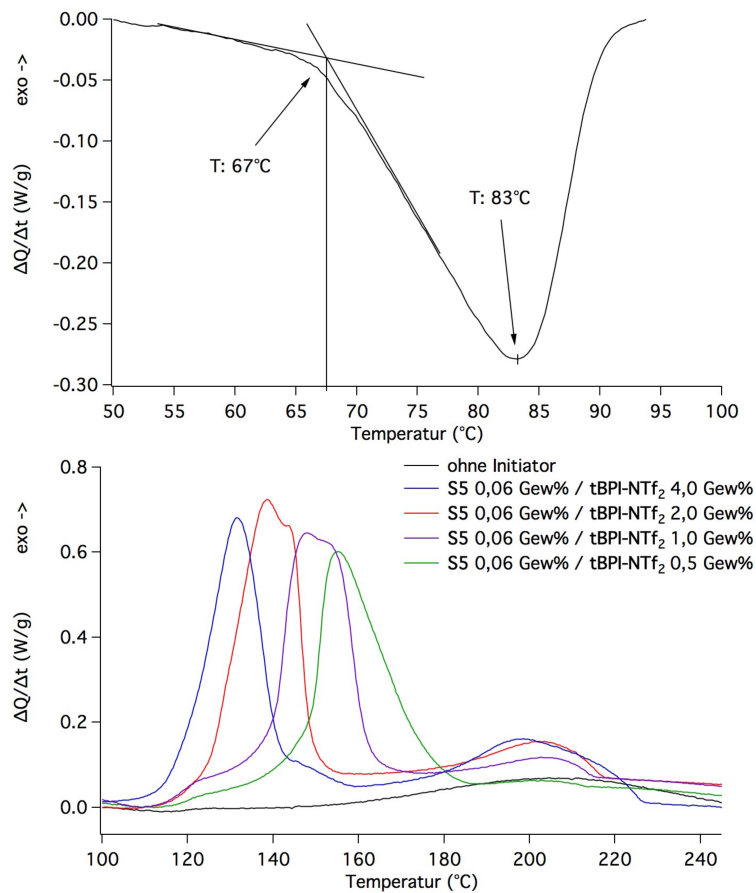


Abbildung 68. Bestimmung der thermischen Eigenschaften des Pulverlacksystems mittels DSC-Messungen (Heizrate $10 \cdot \text{min}^{-1}$) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** / **tBPI-NTf₂**; **oben**: endothermer Peak des Schmelzen des Präpolymergemisches **UVE3003** (95,0 Gew%) / **HDHA** (5,0 Gew%) ohne NIR Initiator; **unten**: **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) verschiedenen Initiatorkonzentrationen und ohne NIR Initiator

Dabei ist die Initiierungstemperatur von der Konzentration des **tBPI-NTf₂** abhängig. Es werden verschiedene Prozesse der radikalischen Polymerisation durch Überlagerung von exothermen Peaks beobachtet. Das reine Präpolymergemisch **UVE3003** / **P3307** polymerisiert über thermische Zersetzung der Präpolymere unter Radikalbildung bei einer Temperatur von 159 °C (vgl. Tabelle 14) mit vergleichsweise geringer Polymerisationsgeschwindigkeit, erkennbar am geringen Maximum. Diese Art der Initiierung der Polymerisation ist auch bei Anwesenheit des Initiatorsystems durch einen nachgelagerten schwächer ausgeprägten exothermen Peak zu identifizieren.

Tabelle 14. Initiierungstemperatur (T_{In}) und Polymerisationsenthalpie (ΔH_{exo}) der thermisch induzierten Polymerisation der Präpolymer/Monomergemische mit dem Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) und **tBPI-NTf₂** oder **Triazin A** (2,0 Gew%) als Initiator mittels Bestimmung der Onsettemperatur des exothermen Peaks der Polymerisation bei DSC-Messungen (Heizrate 10 K·min⁻¹); ^azwei Peaks der exothermen Polymerisation; ^bzweiter Peak der exothermen Polymerisation vorliegend, jedoch nicht auswertbar; Reaktionsenthalpie der thermischen Polymerisation der Präpolymer/Monomergemische mit ^c**AIBN** oder ^d**CHP**

Präpolymer / Monomergemisch	tBPI-NTf₂		Triazin A		thermischer Initiator
	T_{In}	ΔQ_{exo} (J/g)	T_{In}	ΔQ_{exo} (J/g)	ΔQ_{exo} (J/g)
UVE3003/P3307 (80 Gew% / 20 Gew%)	122°C	67,0 / 12,5 ^a	146°C	49,1 / 32,9 ^a	93,5 ^d
UVE3003/HDDA (95 Gew% / 5 Gew%)	116°C	44,8	160°C	46,5	58,4 ^c
UVE3003/TPGDA (95 Gew% / 5 Gew%)	115°C	29,1 ^b	169°C	56,6	76,0 ^d
UVE3003/TMPTA (95 Gew% / 5 Gew%)	122°C	34,7	169°C	51,9	68,5 ^c

Bei der thermischen Polymerisation, initiiert durch das NIR-Initiatorsystem, existieren zwei überlagerte Initiierungsphasen, die je nach Konzentration des Initiators bei leicht unterschiedlichen Temperaturen und Wärmeflussmaximum $\Delta Q/\Delta T_{max}$ auftreten. Deutlich machen dies die Kurven der DSC-Messung in Abbildung 64 rechts, wobei bei der Konzentration von **tBPI-NTf₂** mit 4,0 Gew% eine nachgelagerte Schulter, bei 2,0 Gew% zwei ausgebildete Maxima und bei 1,0 Gew% und 0,5 Gew% eine vorgelagerte Schulter dieser exothermen Peaks auftreten.

Neben der thermischen Polymerisation des NIR-Initiators geben Referenzversuche zur radikalischen Polymerisation mit thermisch initiierenden Initiatoren Auskunft über den maximalen Umsatz der Pulverlackharze bei der Substanzpolymerisation in der Schmelze. Zum Einsatz kam, wie in Tabelle 14 angegeben, die Initiatoren Azobis(isobutyronitril) (**AIBN**) bzw. im Fall der Mischungen mit höheren Schmelztemperatur Cumolhydroperoxid (**CHP**), die beim thermischen Zerfall Radikale generieren. Die Umsätze der thermischen Initiierung der Photopolymerisation mit den NIR-Initiatoren erzielten sowohl im Falle des **tBPI-NTf₂** als auch des **Triazin A** im Vergleich stets geringere Werte.

Die Pulverlackharz-Monomergemische polymerisieren bei Verwendung des **Triazin A** als Initiator des NIR-Initiatorsystems bei Temperaturen im Bereich von 150 °C bis 170 °C. Somit ist bei diesem Initiator ein Prozessfenster mit einem breiteren Temperaturbereich für die photonisch induzierte Polymerisation möglich. Dies hat eine wichtige Bedeutung, da für die Herstellung eines Filmes mit niedriger Welligkeit

und hohem Vernetzungsgrad die Photopolymerisation bei hohen Temperaturen erfolgen sollte. Dies ist aufgrund höherer Mobilität der initiierenden Substanzen im Medium und einem besseren Spreiten bei temperaturbedingter Verringerung der Viskosität zu realisieren. Dieser Einfluss der Viskosität auf die Kinetik der Benetzung des Untergrundes ist bereits in der Literatur [HÄRT 12] beschrieben.

Weitere Photo-DSC-Messungen bei 90 °C bei variierenden Konzentrationsverhältnissen von **S5** und **tBPI-NTf₂** in dem Pulverlackharzgemisch **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) in Abbildung 69, Abbildung 70 und Tabelle 54 stellen den Einfluss auf die Umsätze der Photopolymerisation und die Reaktivität dar. Die Reaktivität zwischen den Proben mit der Konzentration 0,06 Gew% und 0,12 Gew% von **S5** unterscheidet sich nur geringfügig und befindet sich innerhalb der Fehlertoleranz der Messmethode von $\pm 0,1$ W/g. Bei höherer Konzentration des Sensibilisators nehmen die Umsätze deutlich ab, was anhand des schmalen Peaks vom exothermen Wärmefluss $\Delta Q/\Delta t$ und des ΔQ_{exo} in Tabelle 15 gezeigt werden kann. Durch eine höhere optische Dichte bei höherer Sensibilisatorkonzentration ist die Eindringtiefe der Strahlung in tiefe Schichten aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes reduziert. Eine Abnahme des Umsatzes ist deshalb zu erwarten.

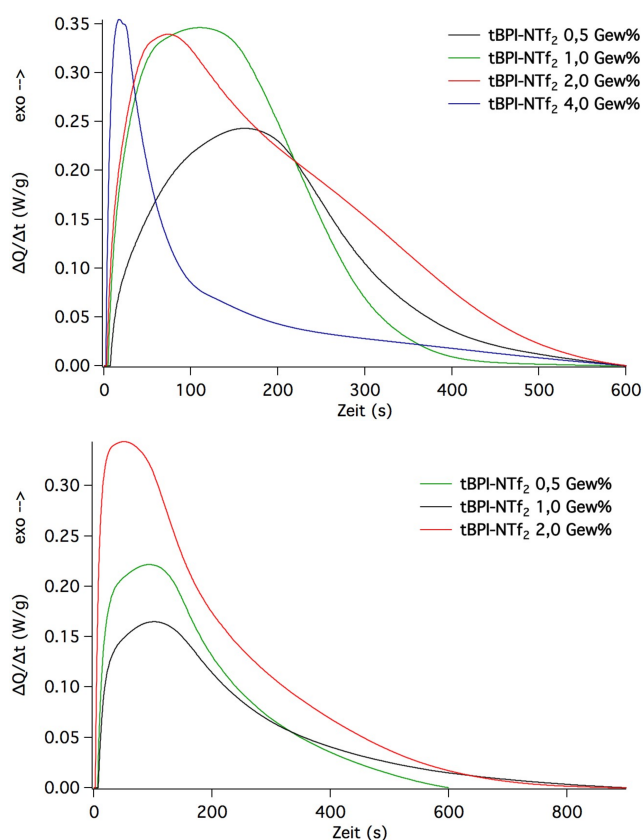


Abbildung 69. Reaktivität der Photopolymerisation aus Photo-DSC Messungen des Präpolymersgemisches **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit Variation der Konzentration des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** bei LED-Bestrahlung (LED-790; $I=40\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); Trend in Abbildung 69 **oben**: Massekonzentration **S5** 0,06 Gew%; **unten**: Massekonzentration **S5** 0,12 Gew%

Die starke Abnahme des Umsatzes der Probe mit 4,0 Gew% des **tBPI-NTf₂** in Abbildung 69 oben ist auf die bereits thermisch-induzierte Polymerisation zurückzuführen. Der schmale Peak wird durch eine photoinduzierte Polymerisation zur Nachvernetzung des bereits gebildeten Polymeren ausgebildet. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Initiators **tBPI-NTf₂** ist im Gegensatz zu den bereits in Kapitel 4.1.2.3 diskutierten Einfluss auf die Polymerisation der reinen Monomere **TPGDA**, **TMPTA** und **HDDA** nur gering und liegt nahe der Fehlertoleranz der Messungen. Dennoch lässt sich der beschriebene Trend der Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei hohen Überschuss des Initiators, in diesem Fall **tBPI-NTf₂**, auch in Abbildung 70 links erkennen.

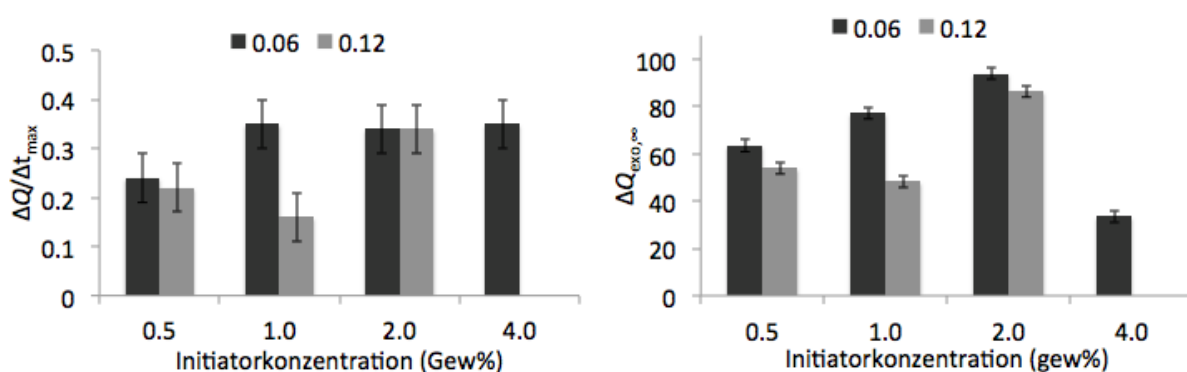


Abbildung 70. Reaktivität und Umsatz aus Abbildung 68 der Photopolymerisation aus Photo-DSC Messungen des Präpolymeregemisches **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit Variation der Konzentration des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** bei LED-Bestrahlung (LED-790; $I=40\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); **links:** $\Delta Q/\Delta t_{\max}$ der Photopolymerisation **rechts:** ΔQ_{exo} nach 10 Minuten Bestrahlung

Bei ähnlich hoher Stoffmengenkonzentration von **S5** und **tBPI-NTf₂**, wie bei der Probe mit 0,1 Gew% **tBPI-NTf₂**, ist bei der Messung mit der Photo-DSC kein ausreichend starkes Signal der Photopolymerisation ermittelbar. Größere Unterschiede ergeben sich vor allem beim Umsatz, wobei höhere Konzentrationen des **tBPI-NTf₂** zu einem Anstieg von diesem führen (Abbildung 70, rechts).

Die Unterschiede der Reaktivität im Vergleich zu den Untersuchungen der Polymerisation von reinen Monomere in Kapitel 4.1.2 ergeben sich durch die Viskosität des umgebenden Mediums. Diese ist in der Präpolymerschmelze relativ hoch und behindert die geringere Diffusionsrate der beteiligten Moleküle am Elektronentransfer, welcher zur Bildung von Primärradikalen erforderlich ist. Bei höheren Konzentrationen der beteiligten Spezies ist durch geringere Distanzen zwischen den Reaktionspartnern vor allem bei geringen Diffusionsraten im hochviskosen Zustand ein Ablaufen der Elektronentransferreaktion wahrscheinlicher.

Tabelle 15. Reaktivität und Umsatz der Photopolymerisation des Präpolymeren **UVE3003** mit unterschiedlichen Comonomeren, Konzentration von **S5**, Initiator und Initiatorkonzentration bei Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) aus Photo-DSC Messungen unter isothermen Bedingungen bei 90°C , ^abereits beim Schmelzen thermische Initiierung der Polymerisation

Comonomer (Gew%)	S5 (Gew%)	In (Gew%)	$\Delta Q/\Delta t$ (W/g)	ΔQ_{exo} (J/g)
P3307 (20,0)	0,06	tBPI-NTf₂ (0,1)	-	-
	0,06	tBPI-NTf₂ (0,5)	0,24	63
	0,06	tBPI-NTf₂ (1,0)	0,35	77
	0,06	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,34	90
	0,06	tBPI-NTf₂ (4,0)	0,35	33 ^a
	0,12	tBPI-NTf₂ (0,1)	-	-
	0,12	tBPI-NTf₂ (0,5)	0,22	54
	0,12	tBPI-NTf₂ (1,0)	0,16	48
	0,12	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,34	86
HDDA (5,0)	0,06	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,53	45
	0,06	tBPI-NTf₂ (4,0)	0,12	6 ^a
	0,06	Triazin A (2,0)	<0,1	26
	0,06	Triazin A (4,0)	0,21	55
TPGDA (5,0)	0,06	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,17	26
	0,12	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,29	61
TPGDA (10,0)	0,06	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,45	54
	0,12	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,58	72
TMPTA (5,0)	0,06	tBPI-NTf₂ (2,0)	0,35	36
	0,06	tBPI-NTf₂ (4,0)	0,46	28 ^a

Bei dem System **UVE3003** (95,0 Gew%) / **HDDA** (5,0 Gew%) in Tabelle 15 zeigt die Untersuchung des Vergleichs der Initiatoren **tBPI-NTf₂** und **Triazin A**, dass die Iodoniumsalze eine deutlich höhere Reaktivität besitzen und höhere Umsätze der Polymerisation erzielen. Der Vorteil des weniger reaktiven **Triazin A** liegt bei einer Möglichkeit zur Erhöhung der Initiatorkonzentration, da bei 4,0 Gew% noch keine thermische Initiierung der Polymerisation bei 90°C abläuft und somit hohe Umsätze bei vergleichbar hoher Reaktivität erzielt werden können. Durch erhöhte Temperaturstabilität des NIR-Initiatorsystems (siehe Tabelle 14) kann beim **Triazin A** die Polymerisation bei höheren Temperaturen erfolgen, wodurch bei geringerer Viskosität eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit auftritt und höhere Umsätze erzielt werden.

Das Comonomer **TPGDA** verhält sich bei der Polymerisation ähnlich wie das **HDDA** und das System ist bei höherem Anteil dieser Comonomeren reaktiver und erzielen,

wie auch schon im Vergleich der Diagramme in Abbildung 67 ersichtlich, höhere Umsätze. Ein Unterschied zum Pulverlacksystem **UVE3003** / **P3307** liegt im Einfluss der Konzentration von **S5**, wobei das Verhalten hier umgekehrt ist, also zur Aussage "höhere Sensibilisatorkonzentrationen erzielen höhere Umsätze" zusammengefasst werden kann. Eine mögliche Erklärung liefert wiederum die Schmelzviskosität, die mit dem **TPGDA** als Comonomer im Vergleich zum **P3307** niedriger liegt und einen hohen Umsatz in den tiefer liegenden Schichten durch höhere Diffusionsraten der vermehrt an der Oberfläche gebildeten Primärradikale erzielt.

Die geringeren Umsätze mit **TMPTA** als Comonomer lässt sich durch die Anzahl der funktionellen Gruppen erklären. Beim **TMPTA** erfolgt aufgrund der höheren Anzahl funktioneller Gruppen eine höhere Vernetzung und die Polymerisationsreaktion kommt bei geringeren Umsätzen aufgrund des diffusionskontrollierten Abbruchs zum Erliegen. Die Umsätze sind stets geringer als die Referenzmessung zur thermischen Polymerisation der Präpolymer-Monomergemische aus Tabelle 14. In diesem Fall besitzt der diffusionskontrollierte Reaktionsabbruch bei dem höher vernetzenden **TMPTA** eine hohe Bedeutung und die Reaktion kann erst bei erhöhten Temperaturen vollständig ablaufen.

Die Reaktivität des NIR-Initiatorsystems ist von den Temperaturbedingungen, die einen direkten Einfluss auf die Viskosität der Präpolymermatrix haben, abhängig. Dabei steigt die Mobilität der Reaktanden in der Matrix bei höheren Temperaturen, wobei die Reaktivität wohl aufgrund dieses Effektes deutlich geringer ist im Vergleich zur Photopolymerisation der reinen Monomere. Ebenfalls übt das Comonomer des **UVE3003** einen Einfluss auf die Reaktivität, wobei die Monomere **HDDA**, **TPGDA** und **TMPTA** bereits bei geringerer Zugabe im Vergleich zu **P3307** eine ähnlich hohe oder höhere Reaktivität zeigt, was ebenfalls mit der Mobilität der Reaktanden in der Matrix begründet werden kann, die durch flüssigen Monomere erhöht wird. Dennoch sollte berücksichtigt werden, dass auch eine höhere Zahl von Doppelbindungen bezogen auf die Molmasse des Monomeren (theoretische Iodzahl **TPGDA**: $169 \text{ g}\{\text{Iod}\} \cdot 100 \text{ g}^{-1}\{\text{Harz}\}$, **TMPTA**: $257,4 \text{ g}\{\text{Iod}\} \cdot 100 \text{ g}^{-1}\{\text{Harz}\}$, **HDDA**: $224,3 \text{ g}\{\text{Iod}\} \cdot 100 \text{ g}^{-1}\{\text{Harz}\}$, **P3307**: $204,0 \text{ g}\{\text{Iod}\} \cdot 100 \text{ g}^{-1}\{\text{Harz}\}$) als mögliche Einflussgröße zu nennen ist. Aufgrund der spröderen Eigenschaften, der somit besseren Verarbeitbarkeit des Präpolymerengemisches **UVE3003/P3307** und der nur geringfügig unterschiedlichen Reaktivität im Vergleich zu anderen Präpolymermischungen wird in den folgenden Abschnitt für die Untersuchung der Bestrahlung dieses System mit weiteren Lichtquellen verwendet. Wie auch schon bei der Untersuchung der Polymerisation der Monomere in Kapitel 4.1.2.2 nimmt die

Reaktivität und der Umsatz mit höherer Initiatorkonzentration zu. Jedoch ist der Einsatz von hohen Konzentrationen zugleich wegen des Auslösens der thermischen Initiierung bei Temperaturen $<$ Schmelztemperatur mit unzureichender Polymerisation als Folge beschränkt. In diesem Fall bietet **Triazin A** trotz geringerer Reaktivität eine Alternative, da gerade wegen höherer thermischer Initiierungstemperatur ein breiteres Prozessfenster bezüglich der Temperatur möglich ist. Dennoch liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen in den folgenden Kapiteln auf dem reaktiveren NIR-Initiatorsystem **S5** / **tBPI-NTf₂**.

4.4.2 Einfluss der Lichtquellen auf die Photopolymerisation der Pulverlackharze

Laser mit fokussierter, monochromatischer Strahlung und IR-Heizstrahler mit einer breiten Emissionsbereich vom sichtbaren (500 nm) bis in den NIR-Bereich (1500 nm, Herstellerangabe von Heraeus Noblelight) [BRÖM 12] besitzen den Vorteil eines hohen Energieeintrags bei der Bestrahlung. Neben der Photopolymerisation kann durch überschüssige thermische Energie, die bei strahlungsloser Desaktivierung des **Sens*** frei wird ein Schmelzen und Spreiten des Präpolymeren auf dem Substrat erfolgen.

Zunächst bietet sich die Betrachtung der rheologischen Eigenschaften der Pulverlacke an, da das Spreiten maßgeblich von diesen abhängig ist. Die Messungen der rheologischen Eigenschaften in Abbildung 71 zeigen das thermische Verhalten des Präpolymer-Monomergemisches.

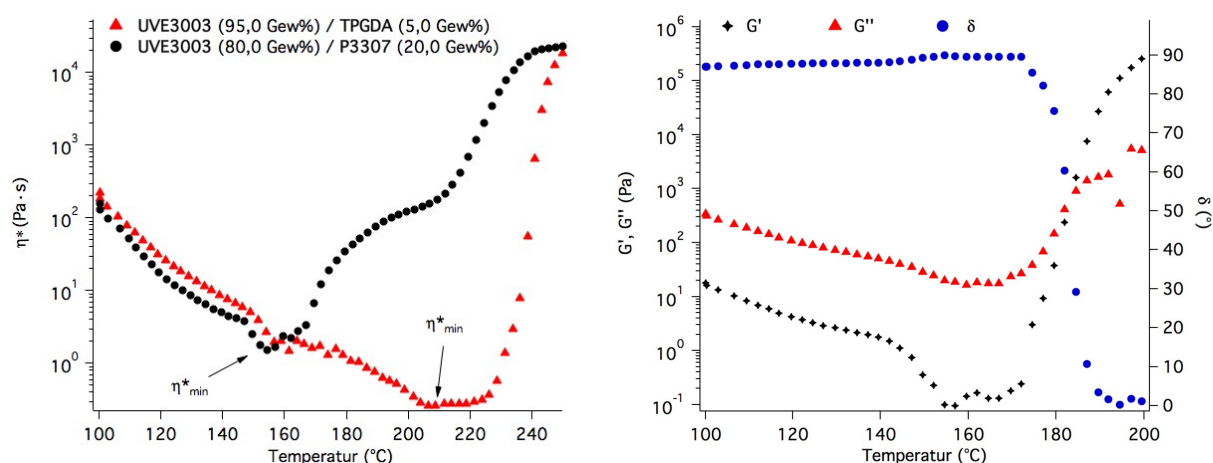


Abbildung 71. Rheologische Eigenschaften der Pulverlackssysteme aus Viskositätsmessungen bei Platte/Platte Geometrie (Heizrate 10 K·min⁻¹); **links:** Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität des Pulverlackharzes **UVE3003** mit verschiedenen Comonomeren und thermische Initiierung durch das NIR Initiatorsystem (**S5** 0,06 Gew% / **tBPI-NTf₂** 2,0 Gew%); **rechts:** Speicher- und Verlustanteile des Schubmoduls und die Phasenverschiebung δ abhängig von der Temperatur vom Pulverlackharzgemisch **UVE3003** (80 Gew%) und **P3307** (20 Gew%) ohne Initiator

Durch oszillatorische Messungen lässt sich der komplexe Schubmodul G^* sowie die komplexe Viskosität η^* der Polymerschmelze in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Eine Aufteilung in die Anteile des Speichermoduls G' und Verlustmoduls G'' sowie der Phasenverschiebung δ zeigt die Polymereigenschaften im vernetzten und unvernetzten Zustand. Bei Temperaturen von 100°C bis zur Initiierungstemperatur verringert sich der Wert von η^* bis zu einem Minimum η^*_{\min} . In diesem Bereich beträgt der Phasenwinkel 90°, was in Abbildung 71 auf der linken Seite am Beispiel des Gemisches **UVE3003** / **P3307** ohne Zusatz eines Initiators dargestellt ist. Es handelt sich um eine viskose Schmelze ohne Vernetzungen zwischen den Präpolymermolekülen. Bei Einsetzen der thermischen Polymerisation ändert sich der Phasenwinkel von 90° auf 0° und η^* als auch G^* nehmen zu. Diese Änderungen der mechanischen Eigenschaften zeigen eine Vernetzung des Präpolymergemisches im Verlauf der Polymerisationsreaktion bis zu einem Punkt, bei dem der Polymerfilm keine viskosen Eigenschaften besitzt und komplett elastisch ist, ergo G' gegenüber G'' dominiert. η^*_{\min} der Pulverlacksysteme mit dem NIR-Initiatorsystem, dargestellt in Abbildung 71 links, ist ein für die Filmbildung und die Polymerisationsgeschwindigkeit bedeutender Wert. Bei dieser Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit der initiierenden Verbindungen und das Vermögen zum Spreiten der Polymerschmelze auf dem Substrat größtmöglich. Somit spreitet das Gemisch **UVE3003** / **TMPTA** wegen des niedrigen η^*_{\min} zu einem Film mit geringerer Welligkeit. Die thermische Initiierung der Polymerisation ist durch den Anstieg von η^* zu erkennen.

Proben wurden nach elektrostatischer Applikation des Pulvers auf einem Aluminiumsubstrat mit dem IR-Heizstrahler (Typ: EW 18 von Heraeus Noblelight) für 120 s bestrahlt, wobei die Leistungsdichte des IR-Strahlers nicht bestimmt werden konnte und vom Hersteller mit maximal 20 W·cm⁻² angegeben wird. Jedoch ist diese Leitungsdichte wegen eines Abstandes zwischen Probe und Lichtquelle von 24 cm geringer. Dabei werden Temperaturen zwischen 130 °C bis 150 °C erreicht, die für eine Filmbildung über das Schmelzen und Spreiten des Pulverlackes genügen. Analog polymerisiert das Präpolymergemisch **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) durch photonische und thermische Generierung von Primärradikalen des verwendeten Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂**, wie die Umsätze aus FTIR-Messungen in Tabelle 16 zeigen.

Tabelle 16 Umsätze der Präpolymere **UVE3003** (80,0 Gew%) und **P3307** (20,0 Gew%) des Copolymerisats nach der Bestrahlung mit dem IR-Strahler für 120s mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,12 Gew%) / **tBPI-NTf₂** bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen;

tBPI-NTf₂ (Gew%)	Umsatz P3307	Umsatz UVE3003
0,1	11%	0%
0,5	51%	0%
1,0	76%	25%
2,0	85%	30%

Durch die FTIR-Messung kann der Umsatz der Präpolymere im Gemisch einzeln für jedes Präpolymer angegeben werden. Zur Bestimmung der zugehörigen IR-Banden dient eine vollständige Homopolymerisation des **P3307** und eine Copolymerisation des Präpolymergemisches **UVE3003** mit **P3307** bei Verwendung des thermischen Initiators **AIBN** in Lösung. Die IR-Banden des Spektrums, die auszugsweise Abbildung 72 dargestellt werden, können bei 1608 cm^{-1} dem **P3307** und 1616 cm^{-1} dem **UVE3003** zugeordnet werden.

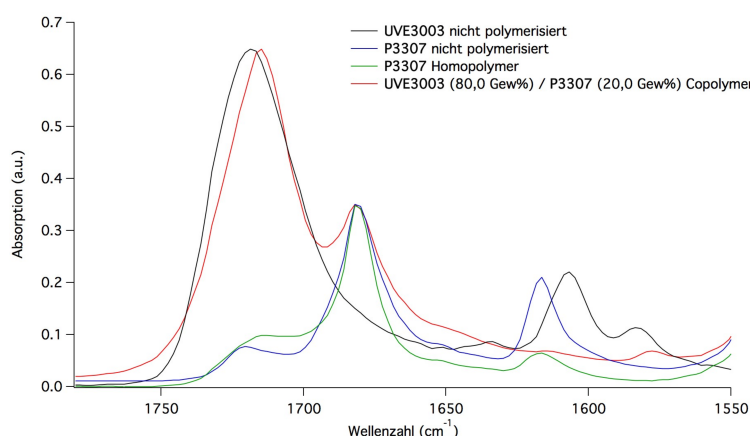


Abbildung 72. IR-Spektren zur Identifizierung der Banden der ungesättigten Gruppe des **UVE3003** und **P3307** nach thermischer Polymerisation von **P3307** als Homopolymer und **UVE3003** mit **P3307** als Copolymer mit **AIBN** (1,0 Gew%) bei Siedetemperatur des Lösungsmittels **THF**

Die Umsätze nach Bestrahlung mit dem IR-Heizstrahler nehmen mit steigender Konzentration des **tBPI-NTf₂** zu und erreichen bei 2,0 Gew% das Maximum, wobei nach Berechnung der verbrauchten Doppelbindungen anhand der Iodzahl der Präpolymere in Tabelle 3 in Kapitel 3.2.1 ein Einbauverhältnis von **P3307** zu **UVE3003** von 2:1 vorliegt.

Die Untersuchung der Laserbestrahlung mit Linienfokus erfolgte mit den Absorbern **S5** oder **S16** sowie als Kombination, da diese selektiv durch die verwendeten Laserwellenlängen bei 808 nm und 980 nm angeregt werden und die hohe Löslichkeit der Absorber in den Monomeren (vgl. Kapitel 4.1.1.2) eine gute Einarbeitung in den Pulverlack verspricht. Die Laserstrahlung der beiden Wellenlängen wird simultan über Einkopplung in das gleiche Mikrolinsensystem zu einem einzelnen Linienfokus

geformt. Die Bestrahlung mit dem Laser auf der bestrahlten Fläche führt bei Proben des gleichen Präpolymerengemisches nur bei einer Kombination von zwei Absorbern **S5** und **S16**, die durch Kombination zweier Laserwellenlängen (808 nm/980 nm) im Linienfokus in dem Bereich der jeweiligen Absorptionsmaxima angeregt werden, zu einer Filmbildung nach Schmelzen des Filmes. Die Abbildung 73 gibt das Bild der Beschichtung nach Laserbestrahlung mit den beiden Absorbern und Emissionswellenlängen wieder.

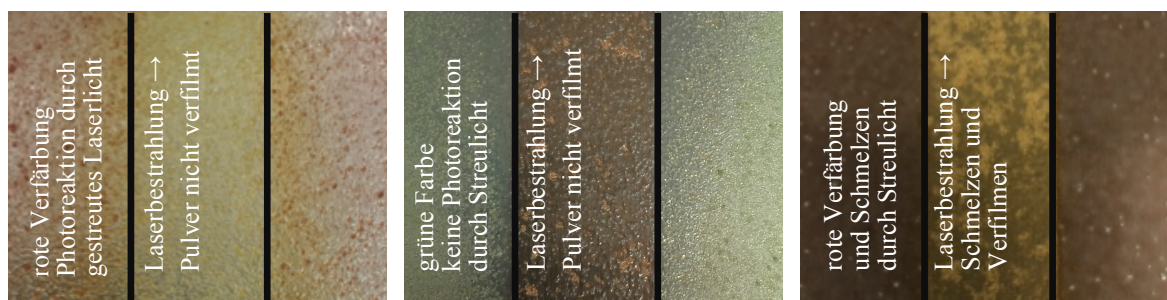


Abbildung 73. Pulverlackfilm nach Laserbestrahlung im Linienfokus (Paramter wie in Tabelle 17) des Präpolymer **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit dem NIR-Initiatorsystem mit **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) als Initiator; **links:** **S5** (0,06 Gew%) nach Bestrahlung mit $\lambda=808$ nm; **Mitte:** **S5** (0,06 Gew%) nach Bestrahlung mit $\lambda=980$ nm; **rechts:** **S5** (0,06 Gew%) / **S16** (0,06 Gew%) nach Bestrahlung mit Kombination von $\lambda=808$ nm und $\lambda=980$ nm; Pulverlacke vor Laserbestrahlung bei 80 °C für 60 s bereits durch Sintern auf dem Aluminiumsubstrat teilweise verfilmt

Während bei der Kombination der beiden Absorber auch in den umliegenden Bereich, der nicht der direkten Laserstrahlung ausgesetzt war, ein Schmelzen und Verfilmen über Wärmeleitung durch das metallene Substrat möglich ist, reicht der Wärmeeintrag bei den Systemen mit lediglich **S5** als Absorber nicht für ein komplettes Schmelzen aus. Der Absorber **S16** besitzt im Vergleich zum **S5**, wie in Tabelle 7 in Kapitel 4.1.1.1 gezeigt, eine nahezu vollständige Desaktivierung des angeregten Zustandes durch innere Umwandlung, die zu höheren Temperaturen der Beschichtung nach Bestrahlung führt. Somit wird ein Verfilmen der Pulverbeschichtung erzielt.

Die Umsetzung des Präpolymerengemisches kann durch die thermisch-induzierte radikalische Nachvernetzung, die bei Temperaturerhöhung durch eine höhere Mobilität zuvor eingeschlossener Radikale ausgelöst wird, mittels des exothermen Wärmeflusses von DSC-Messungen ermittelt werden. Das direkt bestrahlte Präpolymer vernetzt unabhängig von der Kombination der Absorber und der Emissionswellenlängen nicht nach. In allen Fällen läuft die Polymerisation bei Bestrahlung somit vollständig ab. Bei diesem Versuchsaufbau ist aufgrund der lokalen Temperaturmaxima, die einen thermischen Zerfall des Initiatorsystems ermöglichen, eine getrennte Beobachtung der photonisch- und thermisch-induzierten Polymerisation durch das NIR-Initiatorsystem nicht möglich. Ebenso ist im äußeren nicht direkt bestrahlten Bereich eine Umsetzung des Präpolymeren durch die Polymerisation anhand der Daten in Tabelle 17 zu erkennen. Diese wird vornehmlich durch vom

Substrat reflektiertes oder gestreutes Licht in diesen Bereichen des Films ausgelöst und im geringeren Ausmaß durch den Wärmetransport in die nicht bestrahlten Bereiche. Das ist anhand einer nicht vollständigen Polymerisation der Proben mit **S16** oder **S5** mit Emission bei 980 nm zu erkennen, wobei der Initiator mit **S16**, wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert, photonisch-induziert keine Radikale bildet. **S5** wird durch die Anregungsenergie nicht photonisch angeregt.

Tabelle 17 Photopolymerisation und Filmbildung der Pulverlacke **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808$ nm; $\lambda=980$ nm; $P=135$ W; $v_{\text{scan}}=60$ mm·s⁻¹; Energiedichte=9 J·mm⁻²) und im Bereich unmittelbar neben Linienfokus mit **S5** (0,06 Gew%) oder Kombination von **S5** (0,06 Gew%) / **S16** (0,06 Gew%) und **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) als Initiator; Pulverlacke vor Laserbestrahlung bei 80 °C für 60 s bereits durch Sintern auf dem Aluminiumsubstrat teilweise verfilmt (vgl. Abbildung 73); ^aLaserleistung in den beiden Wellenlängen jeweils 70 W; ^bNachvernetzung aus exothermer Reaktionsenthalpie von DSC Messungen (Heizrate 10 K·min⁻¹) nach Bestrahlung von Polymermaterial unmittelbar neben der Fläche des Linienfokus

Sens	$\lambda_{\text{Emission}}$ (nm)	Nachvernetzung ^b	Verfärbung	
			Linienfokus	neben Fokus
S5	808	keine	rot	rot
S16	980	24,7 J·g ⁻¹	gelb	rot
S5	980	35,6 J·g ⁻¹	rot	grün
S5/S16	808/980 ^a	keine	gelb	braun

Die Farbe des Polymeren gibt Rückschlüsse auf die Bildung von Photoprodukten der Absorber. Die gelb gefärbten Photoprodukte werden im Linienfokus der Laserbestrahlung bei hohem Energieeintrag gebildet. Diese Färbung lässt auf eine Bildung von Benzindolderivaten, dessen Bildungsmechanismus in Abbildung 38 in Kapitel 4.1.1.4 diskutiert wurde, schließen. Ein geringerer Energieeintrag führt über den Zerfall der Absorber zu einer roten Verfärbung, die für ein Vorliegen von Bruchstücken des **S5** mit noch vorhandenen konjugierten Doppelbindungen spricht [SCHM 16b]. Eine Laserbestrahlung des Pulverlacks mit der gleichen Kombination von Absorbern **S5** und **S16** ohne vorherigem Sintern der Probe auf dem Substrat schmilzt bei der Bestrahlung und spreitet zu einem homogenen Film, wie in der Darstellung der Probe in Abbildung 74 zu erkennen ist. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Proben, die durch Sintern bei 80 °C bereits teilweise verfilmen, ist nur im direkt bestrahlten Bereich eine Ausbildung eines Polymerfilms durch Spreiten des geschmolzenen Präpolymeren bei hohen Temperaturen (vgl. Tabelle 18) möglich.



Abbildung 74. Pulverlackfilm nach Laserbestrahlung im Linienfokus ($\lambda=808\text{ nm}/P=106\text{ W}$ und $\lambda=980\text{ nm}/P=107\text{ W}$; $v_{\text{Scan}}=10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) des Präpolymer **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **S16** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); Bestrahlung ohne thermischer Vorbehandlung zum Sintern des Pulverlackes [SCHM 16d]

Im Randbereich ist die Wärmeentwicklung nicht ausreichend, um ein Schmelzen des Präpolymeren zu erreichen. Des Weiteren bilden sich lediglich rot gefärbte Photoprodukte, da ein größerer Anteil der eingebrachten Energie zum Schmelzen des Pulverlackes aufgewendet wird und Photoprodukte mit chromophoren konjugierten Doppelbindungen erhalten bleiben. Die Umsätze der Polymerisation in Tabelle 18 sind ebenso hoch wie bei der bereits erwähnten Bestrahlung der Probe mit dem IR-Heizstrahler. Es ergibt sich wiederum ein Einbauverhältnis vom **P3307** zum **UVE3003** von 2:1. Somit kann davon ausgegangen werden, dass aus der Laserbestrahlung resultierende Polymere vergleichbaren Eigenschaften mit Polymeren nach Bestrahlung mit dem IR-Strahler besitzen. Dies würde bei der Scangeschwindigkeit mit dem Laser von $60\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ eine Beschleunigung des Applikationsprozesses der Pulverlacke bedeuten [SCHM 16d].

Tabelle 18 Maximale Temperaturentwicklung T_{max} gemessen mit Wärmebildkamera E50, Umsatz der Photopolymerisation der Präpolymere **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) aus FTIR Messungen und Glasübergang der gebildeten Polymerfilme T_G nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808\text{ nm}$; $\lambda=980\text{ nm}$; $v_{\text{Scan}}=60\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) mit **S5** (0,06 Gew%) / **S16** (0,06 Gew%) und **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) als Initiator; Probe ohne Vorbehandlung zum Sintern des Pulverlack (vgl. Abbildung 74)

P (W) ^a 808 nm/980 nm	Energiedichte	T_{max}	Umsatz		T_G
			P3307	UVE3003	
107/106	$1,4\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$	$>500\text{ }^{\circ}\text{C}$	25 %	75 %	$46\text{ }^{\circ}\text{C}$
79/85	$1,1\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$	$397\text{ }^{\circ}\text{C}$	25 %	75 %	$46\text{ }^{\circ}\text{C}$
60/62	$0,8\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$	$284\text{ }^{\circ}\text{C}$	28 %	77 %	$35\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Umsätze sind bei geringerer Energiedichte der Laserstrahlung gleich hoch. Eine Polymerschicht mit einer Glasübergangstemperatur zwischen $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird gebildet, welche im Vergleich zur T_G der nicht bestrahlten Referenz von $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher ist, so dass vom Ablaufen einer Vernetzungsreaktion des Präpolymeren ausgegangen werden kann. Energiedichten $< 0,8\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ bei der Laserbestrahlung erreichen

wesentlich geringere Temperaturmaxima, so dass keine Verfilmung des Pulverlackes erzielt werden kann.

Die Untersuchung der Photopolymerisation der Pulverlacke zeigt, dass die Reaktivität neben dem NIR-Initiatorsystem auch vom umgebenden Medium abhängt. Die Elektronentransferreaktion und die Polymerisation sind wegen der Dynamik des Mediums, welche mit der Viskosität der Präpolymerschmelze im Zusammenhang steht, durch eine geringere Mobilität im Medium verringert. Durch die Bestrahlung mit dem Laser mit Linienfokus kann eine hohe Temperatur in Abhängigkeit von den gewählten Bestrahlungsbedingungen von bis zu 500 °C im Material aufgrund der Wechselwirkung mit den Absorbern generiert werden. Durch diesen schnellen Temperaturanstieg kann ein Schmelzen und Verfilmen des Pulvers zur Erzeugung eines Films erreicht werden. Dies stellt einen Fortschritt zur Anwendung bestehender strahlenhärtender Pulverbeschichtungen dar, da diese in zwei Prozessschritten durch Erwärmung geschmolzen und verfilmt und anschließend photonisch ausgehärtet werden.

Zum Schmelzen und Polymerisieren der Pulverbeschichtung wird eine Kombination von den Sensibilisatoren verwendet, welche die Laserwellenlängen von 808 nm und 980 nm zur Induktion beider Prozesse absorbieren. Zwingend erforderlich ist die Anregung des Absorbers mit $\lambda_{\text{max}} > 900 \text{ nm}$, um wegen der geringen Fluoreszenzquantenausbeute eine ausreichend hohe Wärmemenge zum Schmelzen des Pulvers zu erzeugen. Demgegenüber ist die generierte Wärmemenge bei Anregung mit 808 nm nicht ausreichend für ein Schmelzen und Verlaufen zur Filmbildung, genügt jedoch einer schnellen Radikalbildung über den bereits beschriebenen Zerfall von **tBPI**. Ebenso wird zeitgleich eine thermisch-induzierte Radikalbildung durch den Temperaturanstieg im bestrahlten Bereich erzielt, so dass auch Kombinationen von **Sens** und **In**, die nicht über die photochemische Reaktion initiiierende Radikale bilden, zur Polymerisation der Präpolymere führen [SCHM 16d]. Die Parameter der Bestrahlung mit dem Laser bei Leistungen von 60 bis 100 W der jeweiligen Emissionswellenlänge lassen eine Geschwindigkeit von bis zu $60 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ zu, wobei sich jedoch unter Berücksichtigung der optischen Begutachtung des Höhenprofils des Films zeigt, dass eine Verringerung der Geschwindigkeit bei Nutzung geringerer Leistung der Strahlung einen Vorteil bietet, so dass eine längere Verweildauer im geschmolzenen Zustand zum Verlaufen des Pulvers möglich ist. Zudem besteht bei einer hohen Laserleistung die Gefahr von Verbrennung des Pulvers an der Oberfläche, was durch starke Rauchentwicklung beobachtet werden konnte. Durch modulare Erweiterung des Linsensystems zu einer Verbreiterung des Linienfokus können in der

technischen Anwendung ein breiterer Fokus erzeugt werden [FORB 08, WOOD 06], weshalb der Durchsatz von der Scangeschwindigkeit und der Länge des Linienfokus abhängt.

Als Comonomer für das **UVE3003** besitzt das **P3307** im Vergleich zu den flüssigen Monomeren **HDDA**, **TPGDA** und **TMPTA** den Vorteil, dass die Inhibierung durch Luftsauerstoff gehemmt ist, weshalb bei dieser Präpolymermischung auf Inertgasatmosphäre verzichtet werden kann und somit die Anwendung der NIR-Photopolymerisation in industriellen Prozessen vereinfacht. Ebenfalls bietet sich eine Untersuchung von Acrylaten als Pulverlackharz an, die schon Anwendung finden [MUTH 00], um mittels Homopolymerisation unabhängig von einem Comonomer eine höhere Reaktivität und höhere Umsätze zu erzielen. Die Polymerisation solcher Acrylatsysteme wird in der Regel auch als reaktiver erachtet als Maleinsäureester-Vinylurethan-Präpolymere.

4.5 NIR-Photopolymerisation von Beschichtungen mit optischen Filtermaterialien

Beschichtungen mit eingearbeiteten Partikeln erzielen neue Eigenschaften und Funktionen wie zum Beispiel eine antibakterielle Wirkung [CHER 13, LI 09], Korrosionsschutz [KRAF 13, LIU 98, OETE 77] oder eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [HART 05, LI 09, NG 99, WETZ 03]. Üblich ist auch die Nutzung des farbgebenden Effektes. Die Einarbeitung in Polymere erfolgt in vielen Fällen in das unvernetzte Präpolymer, wobei Streuung und Absorption von Licht an den Partikeln ein Hindernis für die Photopolymerisation zur Vernetzung der Präpolymere darstellen. Die Anwendung der Photopolymerisation ist zumeist durch konkurrierende Absorption oder Streuung der einfallenden Lichtstrahlen von eingebetteten Partikeln aufgrund der Minderung der Effizienz der Photopolymerisation beschränkt [DECK 01, JUNG 98, MIRS 10, SANG 14, SHUK 04]. Dabei ist vor allem die Polymerausbildung hoher Schichtdicken betroffen, da die Lichtintensität mit steigender Schichtdicke abhängig vom Filtermaterial abnimmt. Die Verringerung der Eindringtiefe der NIR-Strahlung tritt in der Anwendung häufig durch farbgebende oder lichtstreuende Partikel und weniger durch gelöste Zusatzstoffe auf, weshalb diese Untersuchungen einen Fokus auf solche Filtermaterialien legen. Monomere oder weitere Stoffzusätze absorbieren üblicherweise im UV-Bereich und können somit für die Betrachtung vernachlässigt werden.

4.5.1 Optische Filtereffekte durch Pigmentierung der Monomere

Die für die Untersuchungen ausgewählten Pigmente decken in ihrer Absorption den gesamten sichtbaren Teil des Lichts ab (Abbildung 75). Die Absorptions- (K) und Streukoeffizienten (S) sind laut Gleichung 40 und 41 [VÖLZ] definiert und hängen von der Wellenlänge ab.

$$K = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dz} \Big|_{Abs} \quad \text{Gl. 40}$$

$$S = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dz} \Big|_{Streu} \quad \text{Gl. 41}$$

L = eingestrahktes Licht; z = Dicke der lichtdurchdrungenen Schicht

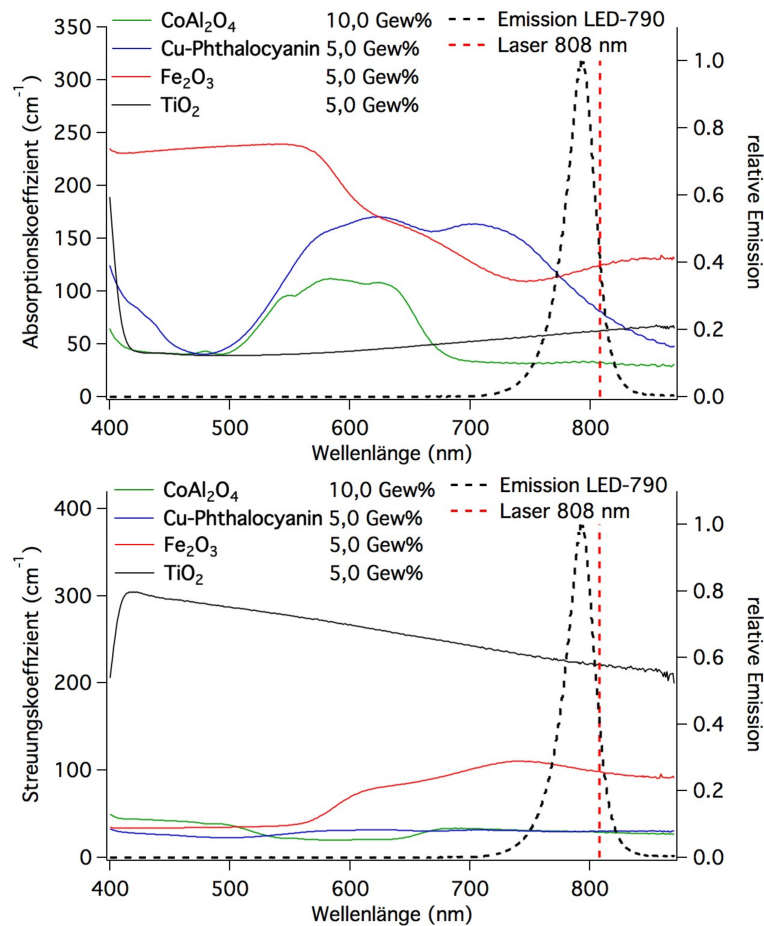


Abbildung 75 Berechnung der Absorptions- (**oben**) und Streuungsspektren (**unten**) der Pigmente in **TMPTA** nach Theorie von Kubelka-Munk bei Messung der Remissionsspektren vor einem weißen und schwarzen Untergrund im Vergleich zur relativen Emission der LED-790 und dem Laser bei 808 nm

Das Cu-Phthalocyanin, erhältlich als Heliogenblau 6900 von BASF (**Cu-Phthal**), absorbiert als Blaupigment im gleichen Bereich des **S5** und weist nur eine geringe Streuung auf. Das Cobaltaluminat, erhältlich als Heucodur 2R von Heubach (**CoAl₂O₄**), ist ebenfalls ein Blaupigment, dessen Absorptionsbereich sich nicht mit der Absorption des **S5** deckt und das Licht nur gering streut. Titandioxid, erhältlich als Kronos 2190 von Kronos International (**TiO₂**), und Eisen(III)oxid als Bayferrox 130M von Lanxess (**Fe₂O₃**) zeigen im Absorptionsbereich des **S5** eine geringere Absorption, jedoch eine hohe Lichtstreuung. Die Pigmente wurden über eine Dispergierung mit einer Dissolverscheibe (Durchmesser: 5 cm) in einem Behältnis mit einem Durchmesser von 10 cm und Füllhöhe von 5 cm bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 Umdrehungen·min⁻¹ für 20 Minuten in **TMPTA** und eingearbeitet. Die Mikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 76a-d der Partikel in verdünnter Konzentration zeigen einen Ausschnitt der Dispersion mit **TMPTA** und die Partikelgröße der Dispersion befindet sich dabei in einem Maßstab von wenigen Mikrometern.

Die ermittelte Reaktivität der NIR-Photopolymerisation der pigmentierten Proben aus den Photo-DSC-Messungen ist von der Schichtdicke des Monomeren abhängig. Der sich ausbildende Meniskus im Tiegel weist eine inhomogene Schichtdicke auf und es kommt zu hohen Schichtdicken am Tiegelrand. Der Effekt der optischen Filterung durch die Pigmente reduziert die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Umsätze nach komplett abgelaufener Photopolymerisation von **TMPTA** mit zunehmender Pigmentkonzentration, wie in Abbildung 77 zu erkennen ist.

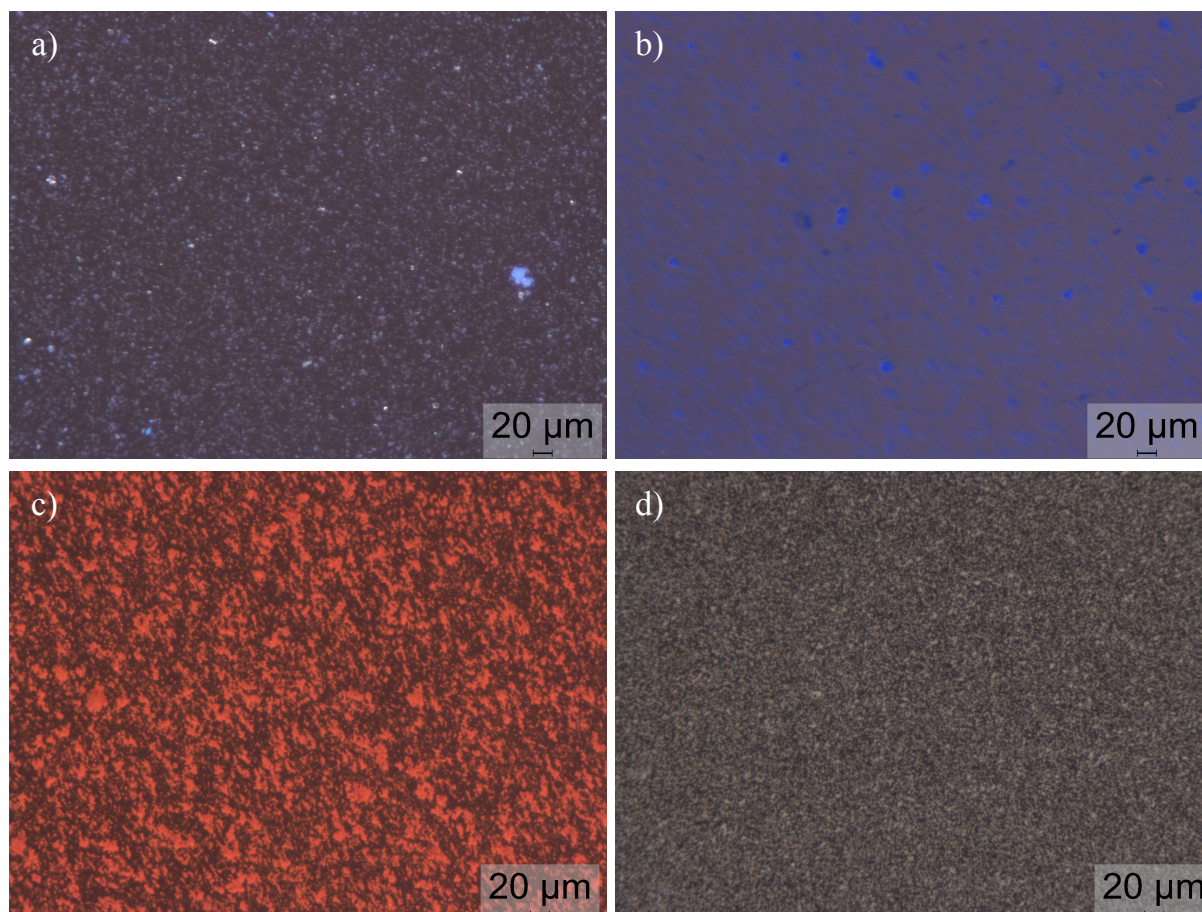


Abbildung 76 Mikroskopie-Aufnahmen von **TMPTA** mit Pigmentpartikeln (1,0 Gew%) nach Einarbeitung über Dispergierung der Partikel; a) CoAl_2O_4 , b) Cu-Phthal , c) Fe_2O_3 , d) TiO_2

Bei Betrachtung dieser Untersuchungen ist der Umsatz nach komplett abgelaufener Polymerisation mit hoher Bedeutung für den Filtereffekt der Pigmente. Dieser steht in direktem Zusammenhang mit der maximalen Schichtdicke des pigmentierten Monomeren, die noch in ausreichendem Maße mittels Photopolymerisation ausgehärtet werden kann.

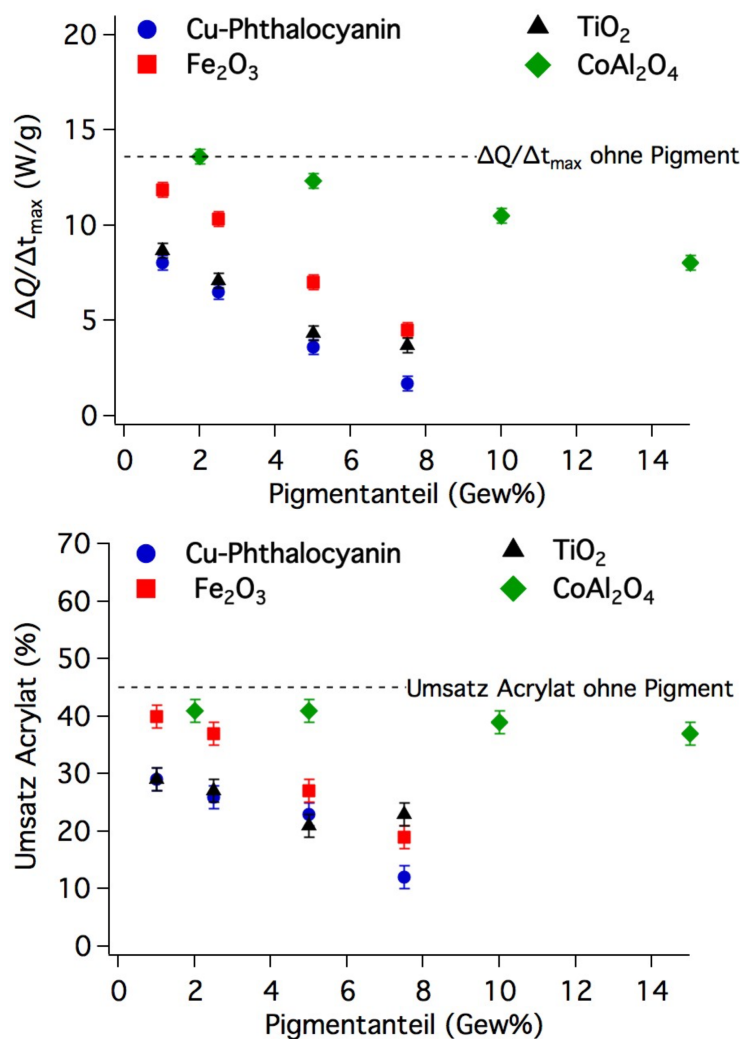


Abbildung 77 Reaktivität (oben) und Umsatz (unten) der Photopolymerisation nach 10 Minuten von **TMPTA** in Abhängigkeit der Pigmentkonzentration mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); Umsatz mit der theoretischen Polymerisationsenthalpie $\Delta Q_{\text{Theo}} = 809,9 \text{ J/g}$ berechnet; gestrichelte Linie zeigt $\Delta Q/\Delta t_{\max}$ und den Umsatz für das System **TMPTA**, **S5** (0,06 Gew%), **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) ohne Pigment

Bei den pigmentierten Beschichtungen sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit durch eine geringere Bildung der Primärradikale vor allem in tiefliegenden Schichten im Vergleich zur Polymerisation des nicht pigmentierten **TMPTA** bei Photopolymerisation unter gleichen Bedingungen ($\Delta Q/\Delta t_{\max}=13,6 \text{ W/g}$; Umsatz Acrylat: 45%). Der Umsatz ist lediglich beim **CoAl₂O₄** ähnlich hoch wie die nicht pigmentierte Probe und nur gering durch Erhöhung der Pigmentkonzentration vermindert (Tabelle 19). Die Ergebnisse der Reaktivität und des Umsatzes aus den Photo-DSC-Messungen korreliert mit der in Abbildung 78 angegebenen Transmission der pigmentierten Proben des Monomeren **TMPTA** bei 790 nm. Lediglich bei der mit **TiO₂** pigmentierten Probe ist keine signifikante Abnahme der Transmission mit zunehmenden Pigmentanteil zu erkennen, weshalb keine Korrelation mit der Abnahme der Reaktivität und des Umsatzes bei den Photo-DSC-Messungen zu erkennen ist.

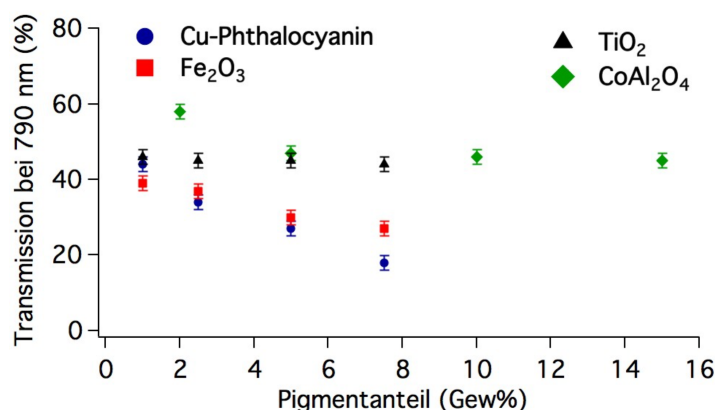


Abbildung 78 Transmission des Lichtes der pigmentierten Filme zwischen zwei Objektträgern bei 790 nm in Abhängigkeit vom Pigmentanteil in TMPTA (Schichtdicke 50µm)

Gleiche Beobachtungen lassen sich für die Photopolymerisation des mit den Pigmenten versetzten **UDMA-TMHDI** treffen (Tabelle 20). Das nicht absorbierende und gering lichtstreuende **CoAl₂O₄** behindert die eindringende Lichtstrahlung nur gering und erlaubt eine NIR-Photopolymerisation in relativ hohen Schichtdicken, auch wenn die Geschwindigkeit der Photopolymerisation durch eine geringere lokale Konzentration von **Sens*** abnimmt. Die Pigmente mit hoher Lichtstreuung (**TiO₂**, **Fe₂O₃**) und hoher Absorption (**Cu-Phthal**) vermindern die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Umsätze nach vollständig abgelaufener Reaktion von **TMPTA** und **UDMA-TMHDI** erheblich.

Tabelle 19 Reaktivität und Umsatz der Photopolymerisation des **UDMA-TMHDI** aus Photo-DSC Messungen nach Bestrahlung mit LED-790 ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) und variierender Pigmentkonzentration; ^aUmsatz mit der theoretischen Polymerisationsenthalpie $\Delta Q_{\text{Theo}} = 229,8 \text{ J/g}$ kalkuliert

Pigment (Gew%)	$\Delta Q/\Delta t_{\text{max}}$ (W/g)	ΔQ_{exo} (J/g)	Umsatz (%) ^a
ohne	2,7	139	61
CoAl₂O₄ (5,0)	2,5	144	63
CoAl₂O₄ (10,0)	2,4	133	58
Cu-Phthal (5,0)	1,4	72	32
Cu-Phthal (10,0)	1,2	53	23
Fe₂O₃ (5,0)	1,7	91	40
Fe₂O₃ (10,0)	1,3	61	27
TiO₂ (5,0)	1,9	120	53
TiO₂ (10,0)	1,5	84	37

In diesem Fall werden in den tiefer liegenden Schichten vergleichsweise wenig beziehungsweise keine Primärradikale ausgebildet, da keine Anregung des Sensibilisators zur Bildung von **Sens*** möglich ist. Ein Ablaufen der Polymerisation in diesem Bereich ist nur über Diffusion von Primärradikalen oder Radikalketten, die in

höheren Schichten gebildet werden, möglich. Bei Bestrahlung von **UDMA-TMHDI**-Filmen mit homogenen Schichtdicken von 50 µm und einer höheren Bestrahlungsintensität ($I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) werden im Vergleich zu den Photo-DSC-Messungen höhere Umsätze erzielt, wie Tabelle 20 zeigt.

Tabelle 20 Umsatz der Photopolymerisation mittels FTIR-Messungen von **UDMA-TMHDI** in Abhängigkeit der Pigmentierung mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) unter Stickstoffatmosphäre und einer Schichtdicke von 50 µm

Pigment (Gew%)	Umsatz (%)
CoAl₂O₄ (10,0)	60
Cu-Phthal (10,0)	53
Fe₂O₃ (10,0)	49
TiO₂ (10,0)	58

Mit höheren Bestrahlungsdosen ist somit ein annähernd hoher Umsatz im Vergleich zum nicht pigmentierten Monomeren erzielbar. Eine weitere Erhöhung der Intensität lässt eine Steigerung der Schichtdicke zu, die noch mit der NIR-Photopolymerisation zu einem vernetzten Film umgesetzt werden kann. Bei höher dosierter Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus in Tabelle 21 unterscheidet sich der Umsatz lediglich im Fall des **Cu-Phthal** und geringfügig bei **Fe₂O₃** im Vergleich zur nicht pigmentierten Probe. Die Probe des **Cu-Phthal** ist an der Unterseite zudem nicht komplett gehärtet.

Tabelle 21 Umsatz und Temperaturentwicklung bei Photopolymerisation des **UDMA-TMHDI** aus FTIR Messungen nach Bestrahlung mit den Laserlinienfokus ($\lambda=808\text{nm}$; $P=161 \text{ W}$; $v_{\text{Scan}}=10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) und einer Pigmentkonzentration von 10,0 Gew%

Pigment	Umsatz (%)	T _{max}
ohne	46	37°C
Cu-Phthal	27	120°C
Fe₂O₃	38	110°C
TiO₂	44	70°C

Vor allem absorbierende Pigmente verhindern die Photopolymerisationsreaktion und die Temperaturerhöhung ist durch die absorbierte Laserstrahlung größer. Die Photopolymerisation der Pulverlackharze wird bei Anwesenheit von **TiO₂** und **Fe₂O₃** stark herabgesetzt, wie in Abbildung 79 dargestellt. Besonders die Umsätze der Photopolymerisation verringern sich bei Pigmentierung erheblich, was im Vergleich zu den Monomeren **TMPTA** und **UDMA-TMHDI** eine deutliche Beeinflussung darstellt.

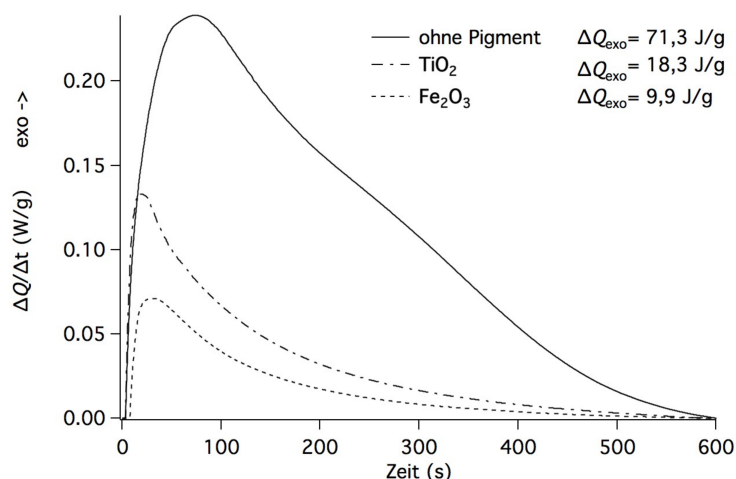


Abbildung 79 Photopolymerisation des Präpolymeren **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) bei unterschiedlicher Pigmentierung (10,0 Gew%) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Dies ist auf die niedrigere Diffusionsrate der reaktiven Spezies in der vergleichsweise höher-viskosen Präpolymerschmelze zurückzuführen. Die Wahrscheinlichkeit der Initiierung einer Polymerisation in tieferliegenden Schichten durch Diffusion der Radikalen wird durch die hochviskose Schmelze verringert.

Die Photopolymerisation von Pigmentpartikeln wird bezüglich der Reaktivität und des Umsatzes beschränkt und hängt von der Transmission der Dispersion ab. Der Einsatz von Mikropartikeln, die eine geringe Transmission besitzen, beispielsweise Füllstoffe mit geringer Brechzahl, und lediglich für eine Verbesserung der technischen Eigenschaften und Funktionen verwendet werden, ist denkbar. Mit dem NIR-Initiatorsystem konnte in einer weiteren Untersuchung gezeigt werden, dass auch bei Nutzung der LED-Lichtquellen bei niedriger Strahlungsintensität eine Härtung von Dentalkompositen nach Einarbeitung von Füllstoffen mit Schichtdicken von mehreren Millimetern erreicht wird [SCHM 16a]. Beschränkt ist jedoch die Anwendung von farbgebenden Pigmenten, dessen Wirkung durch hohe Lichtstreuung und Absorption auf die optische Abdeckung des Untergrundes basiert. Dennoch ist bei hoher Leistungsdichte der Lichtquelle eine ausreichende Umsetzung durch die Photopolymerisation erzielbar, auch wenn aufgrund der verringerten Reaktivität die Prozessgeschwindigkeit im Vergleich zu nicht pigmentierten Beschichtungen verkleinert wird. Eine Alternative bietet die in Kapitel 4.2.2 beschriebene hybride Photopolymerisation von Monomeren, die wegen der radikalischen Polymerisation schnell verfestigen und die lebende kationische eine Vernetzung auch in tiefer liegenden Schichten bewirkt.

4.5.2 Photopolymerisation von Monomeren/Präpolymeren mit Au-Nanopartikeln

Der Laserabtrag eines Metall- oder Metalloxid-Targets zur Herstellung der Nanopartikel erzielt die Herstellung von Kolloiden mit Partikel in reiner Form ohne Oberflächenbelegung. Die Kolloide sind aufgrund von Oberflächenladung auch ohne eine Stabilisierung, beispielsweise durch Liganden, elektrostatisch kolloidal stabil. Der Abtrag von Goldnanopartikeln erfolgte in Tetrahydrofuran (**THF**) und im Monomer **TPGDA** durch Ablation mit einem gepulsten Laser bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Nanopartikel können über Integration in Monomere oder in Pulverlacke und anschließender Polymerisation sterisch stabilisiert werden, wobei abhängig von der Methode zur Einarbeitung hohe Konzentrationen der Nanopartikel durch Trennung von Teilen der kontinuierlichen Phase (zum Beispiel Verdampfen oder Zentrifugieren) des Kolloides erzielt werden können. Im Folgenden wurde die Integration der Nanopartikel durch Herstellung von Lösungen in den Monomeren und Präpolymeren unter anschließender Verdampfung des **THF** oder mittels Extrusion des Präpolymeren nach Zugabe des Goldnanopartikelkolloids erreicht. Das hergestellte Nanopartikelkolloid in **THF** besitzt die in Abbildung 80 dargestellte Partikelgrößenverteilung nach Messung mit einer analytischen Scheibenzentrifuge. Die Anpassung der Messwerte über Gleichung 42 und 43 an eine Größenverteilung nach Rosin-Rammler-Sperling-Bennet (RRSB) [BAER 06] ergeben einen Lageparameter von $d_{63} = 27$ nm.

$$Q(d) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d}{d_{63}}\right)^k\right] \quad \text{Gl. 42}$$

$$N(d_{\text{part}}) = \frac{dQ}{dd_{\text{part}}} \quad \text{Gl. 43}$$

Q = Summenfunktion der Partikelgrößenverteilung; d_{part} = Partikelgröße; d_{63} = Lageparameter Partikelgröße bei $Q = 0,63$; k = Streuparameter; N = Massedichteverteilung

Nach dem Abtrag über einen Zeitraum von 3 Minuten beträgt der Masseanteil der Goldnanopartikeln in **THF** aus gravimetrischen Bestimmungen mittels Trocknung 0,02 bis 0,03 Gew% abhängig vom Lösungsmittelverlust durch Verdunstung während der Herstellung. Das Kolloid ist durch die Absorption des Lichts mit einem Maximum bei 550 nm (Abbildung 81) aufgrund der Plasmonenresonanz der Goldnanopartikel violett gefärbt, was auf eine homogene Dispersion hindeutet [NJOK 07].

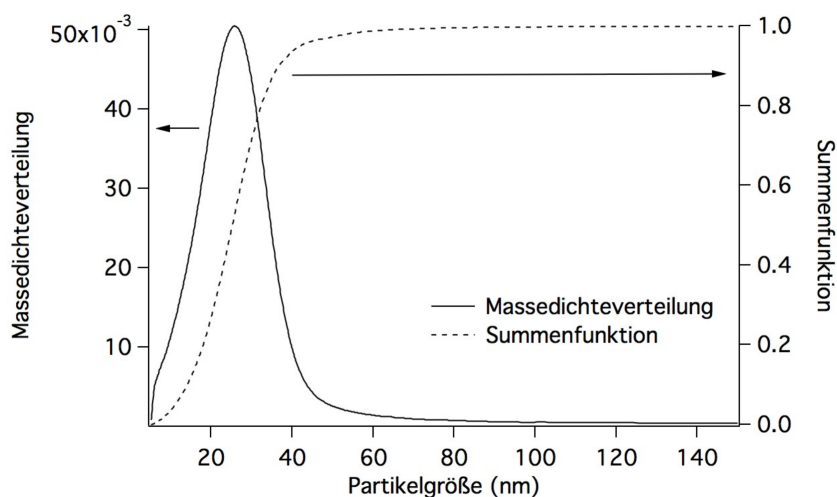


Abbildung 80 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Au-Nanopartikel (0,03 Gew%) in **THF** nach Lasergenerierung ($t=3\text{min}$; 16kHz ; Pulsdauer 8ns ; Fluenz $3\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$; $V=30\text{mL}$) über Methode der Scheibenzentrifuge; Anpassung der Messdaten an Verteilung nach Rosin-Rammler-Sperling-Bennet (RRSB) mit $d_{63} = 27\text{nm}$ [SCHM 16e]

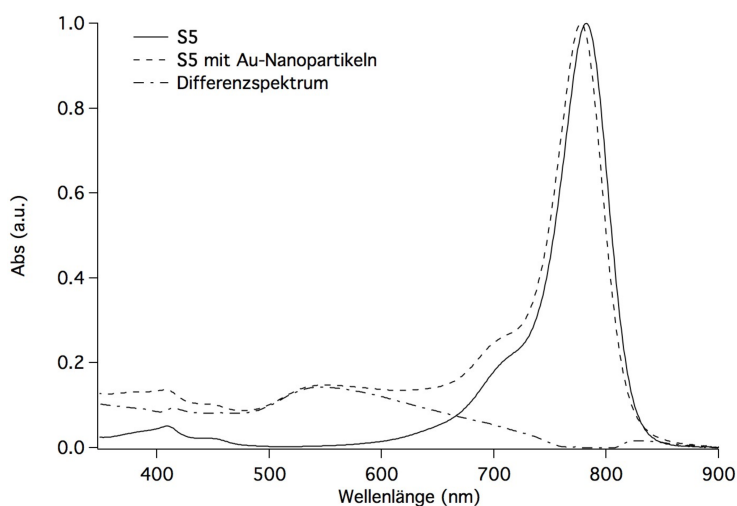


Abbildung 81 Normiertes Absorptionsspektrum von **S5** $2,3\cdot 10^{-5}\text{M}$ in **THF**, konkurrierende Absorption der Au-Nanopartikel ($w(\text{Au})=0,04\text{ Gew\%}$; $0,4\text{ g/L}$) und Differenzspektrum von 'S5 mit Au-Nanopartikeln' zu 'S5' zur Darstellung der Plasmonenresonanz der Nanopartikel

In **TPGDA** kann aufgrund des niedrigen Dampfdruckes die Bestimmung des Masseanteils nicht über die Verdampfung zur Trennung der kontinuierlichen Phase erfolgen. Durch Differenzenzwägung des Goldtargets nach der Ablation ergibt sich für das Kolloid der Partikel in **TPGDA** ein Masseanteil von 0,007 Gew%. Die Einarbeitung in die Monomere **TPGDA** und **TMPTA** durch Lösungen mit dem Kolloid mit **THF** als kontinuierliche Phase und anschließender Verdampfung des **THF** im Vakuum bis zu 25 mbar bei Temperaturen zwischen 30 - 40 °C oder über den direkten Abtrag im Monomer **TPGDA** ist unproblematisch. Eine Redispergierung zur homogenen Verteilung nach möglichem Absetzen der Partikel erfolgt über Behandlung mit Ultraschall in Zeiträumen von 2 bis 5 Minuten.

Die Integration in das Präpolymerengemisch **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) über Lösen der Präpolymere in **THF** bei 35 °C und Zugabe des

Goldnanopartikelkolloids mit anschließender Verdampfung des Lösungsmittels bis zur Trocknung im Vakuum liefert inhomogene Verteilungen der Nanopartikel. Lichtmikroskopische Aufnahmen vom verfilmten Präpolymer in Abbildung 82d zeigen vereinzelt intensiv violett gefärbte Spots, die auf das Vorliegen der Goldnanopartikel zurückzuführen ist.

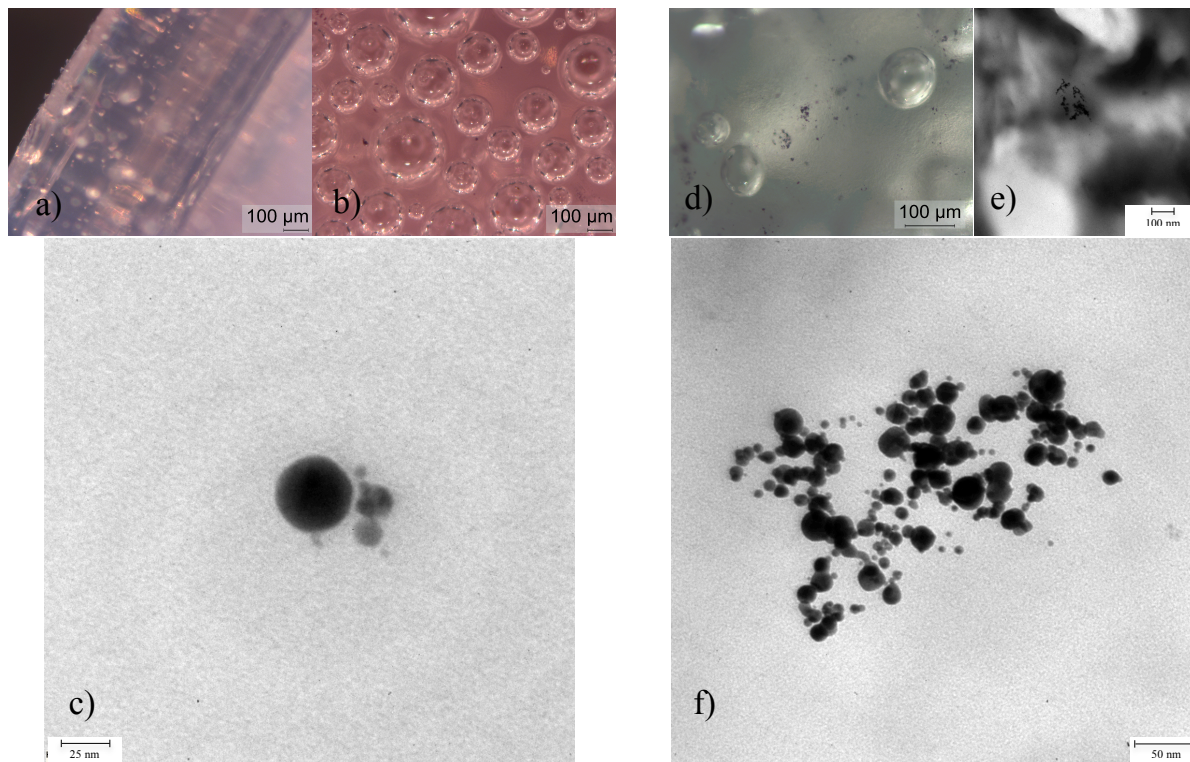


Abbildung 82 Lichtmikroskopie- und Transelektronenmikroskopieaufnahmen der Pulverlackproben **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel (0,015 Gew%); **a)** Einarbeitung der Au-Nanopartikel als Kolloid in **THF** über Extrusion des Präpolymeren; **b)** Film des Pulverlackes nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel über Extrusion des Präpolymeren; **c)** Aggregate der Au-Nanopartikel nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel über Extrusion des Präpolymeren; Filmschnitte der Dicke 60 µm **d)** Film des Pulverlackes nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel über Lösen des Präpolymeren in dem Au-Nanopartikel-**THF** Kolloid und Abdampfen im Vakuum; **e)** und **f)** Au-Nanopartikel nach Einarbeitung über Lösen des Präpolymeren in dem Au-Nanopartikel-**THF** Kolloid und Abdampfen im Vakuum; Filmschnitte der Dicke 100 µm [SCHM 16e]

In weiten Bereichen erscheint das Präpolymer farblos. Beim Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum fällt das Präpolymer schrittweise aus, wobei die Goldnanopartikel an der Oberfläche des ausgefallenen Präpolymers aggregieren. Diese Aggregation ist durch intensiv violett gefärbte Bereich im ansonsten farblosen Präpolymer zu erkennen. Es entstehen wenige Bereiche in denen die Nanopartikel konzentriert vorliegen. Beim Mahlen mittels der Schneidmühle ist eine derart feine Zerkleinerung des Präpolymeren nicht möglich, weshalb keine homogene Verteilung der Nanopartikel erzielt wird. Transelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 82e-f zeigen die Nanopartikel im Präpolymer. Diese treten als eine Ansammlung einer Vielzahl von Nanopartikeln auf. Eine Verifizierung über statistische Methoden ist nicht möglich, da die Massekonzentration von 0,015 Gew% klein ist und nur ein vergleichsweise geringes Probenvolumen mikroskopisch

untersucht wurde. Für die Einarbeitung der gleichen Konzentration der Nanopartikel über Extrusion des Präpolymeren ist eine Erhöhung der Konzentration der Nanopartikel in dem ausgehenden Kolloid notwendig. Eine hohe Menge des Lösungsmittels **THF** oder **TPGDA** gäbe dem Gemisch mit den Präpolymer Eigenschaften einer viskosen Schmelze, die in der Herstellung des Pulverlackes problematisch ist. Die Eigenschaften der Mischung sind im idealen Fall durch das teilkristalline Präpolymer dominiert, das nicht im Mahlwerk oder an der Extruderschnecke verklebt und spröde bricht. Höhere Konzentrationen der Partikel in dem Kolloid mit **TPGDA** wurden über Zentrifugieren und Dekantieren der überstehenden Phase mit anschließender Redispersierung der Partikel erreicht. Lichtmikroskopische Aufnahmen des Extrudates und des verfilmten Präpolymeren in Abbildung 82a-b zeigen eine homogene violette Färbung durch die Goldnanopartikel. Jedoch treten auch in diesem Fall die Nanopartikel in den meisten Fällen in Form von Aggregaten zwischen 5 bis 10 Partikeln und selten als isolierte Partikel auf, wie in Abbildung 82c zu erkennen ist. Die Absorption der Nanopartikel durch Plasmonenresonanz überlagert nicht mit der Absorption des Sensibilisators **S5**, die in Abbildung 83 dargestellt ist. Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande von **S5** weist auf eine Wechselwirkung zwischen dem **S5** und den Goldnanopartikeln im **THF** hin, wie auch schon in Abbildung 47 in Kapitel 4.1.2.2 zwischen **S5** und dem **tBPI-NTf₂** beobachtet wurde.

Die Photopolymerisationsgeschwindigkeit des **TMPTA** mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** / **tBPI-NTf₂** wird hingegen bei Anwesenheit der Nanopartikel geringfügig verringert, wie die Daten der Photo-DSC Messungen im Vergleich zum **TMPTA** ohne Nanopartikel in Abbildung 84 unten zeigen. Der Umsatz von 39% der Acrylatgruppe nach vollständig abgelaufener Polymerisation unterscheidet sich nur gering. Die Streuung oder Absorption durch die Nanopartikel ist im **TMPTA** im Absorptionsbereich von **S5** recht gering, wie Abbildung 84 zeigt, und die Verringerung der Reaktivität der Polymerisation nicht durch solche Effekte erklärbar. Eine Möglichkeit der Erklärung bieten andere Veröffentlichungen, die Gold-Nanopartikel als Radikalfänger zeigen, wobei häufig die Wirkung auf Superoxid-Radikale oder Hydroxyl-Radikale [BHOI 16, LEE 14, RAMA 13, RAZZ 16], aber auch die Reaktion mit Alkylradikalen [ZIDK 06] beschrieben wird. Im Pulverlackharz ist die Streuung und Absorption in Abbildung 83 vor allem im Vergleich zu den pigmentierten Systemen (vgl. Abbildung 75 in Kapitel 4.5.1) nur sehr gering. Dennoch führt dies zu einer verminderten Radikalbildung und somit zu geringen Polymerisationsgeschwindigkeiten und Umsätzen ($\Delta Q_{\text{exo}} = 8,1 \text{ J/g}$),

erkennbar an den in Abbildung 84 oben dargestellten Photo-DSC-Messungen. Bei einem höheren Masseanteil von 0,17 Gew% ist kein signifikantes Signal der exothermen Polymerisation des Pulverlackes detektierbar [SCHM 16e].

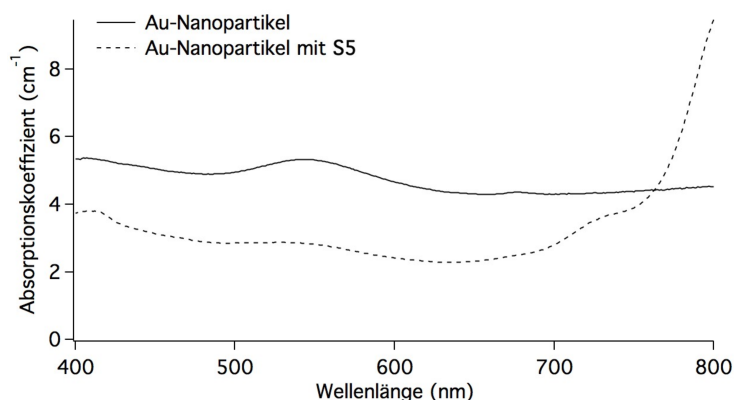


Abbildung 83 Berechnung des Absorptionsspektrums der Au-Nanopartikel (0,03 Gew%) in UVE3003 (80,0 Gew%) / P3307 (20,0 Gew%) nach Theorie von Kubelka-Munk bei Messung der Remissionsspektren vor einem weißen und schwarzen Untergrund

Diese Verringerung der Umsätze und Polymerisationsgeschwindigkeit besonders im Fall der Pulverlacke lässt sich, wie auch schon im Fall der pigmentierten diskutiert, durch eine verringerte Diffusionsrate der Primärradikale und Radikalketten erklären. Auch Pulverlacke mit Einbettung der Goldnanopartikel über Kolloide in der kontinuierlichen Phase **TPGDA** polymerisieren mit um einen Faktor von 3,3 geringeren Geschwindigkeit ($\Delta Q/\Delta t_{\max} = 0,2 \text{ W/g}$) und um einen Faktor von 4,5 geringen Umsatz ($\Delta Q_{\text{exo}} = 15,5 \text{ J/g}$) im Präpolymergemisch **UVE3003** (75,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) / **TPGDA** (5,0 Gew%) mit dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) im Vergleich zur Probe ohne eingebettete Nanopartikel.

Obwohl die Streuung oder Absorption der Au-Nanopartikel im Absorptionsbereich des **S5** gering ist, wird die Effektivität der Polymerisation der Monomere und Präpolymere herabgesetzt. Mögliche Effekte durch eine Wirkung als Radikalfänger können nicht ausgeschlossen werden, können aber in dieser Arbeit nicht aufgezeigt werden. Untersuchungen von Jonusauskas [JONU 16] zeigen bei Anwesenheit von Goldnanopartikel eine erhöhte Lichtsensibilisierung der Photopolymerisation mit Laserbestrahlung bei 515 nm. Dies wird auf die Absorption der Plasmonresonanz der Goldnanopartikel und der Wirkung als Feldverstärker zurückgeführt. Im Fall von höheren Konzentrationen der Nanopartikel ist auch ein Rückgang der Empfindlichkeit der Photopolymerisation zu beobachten.

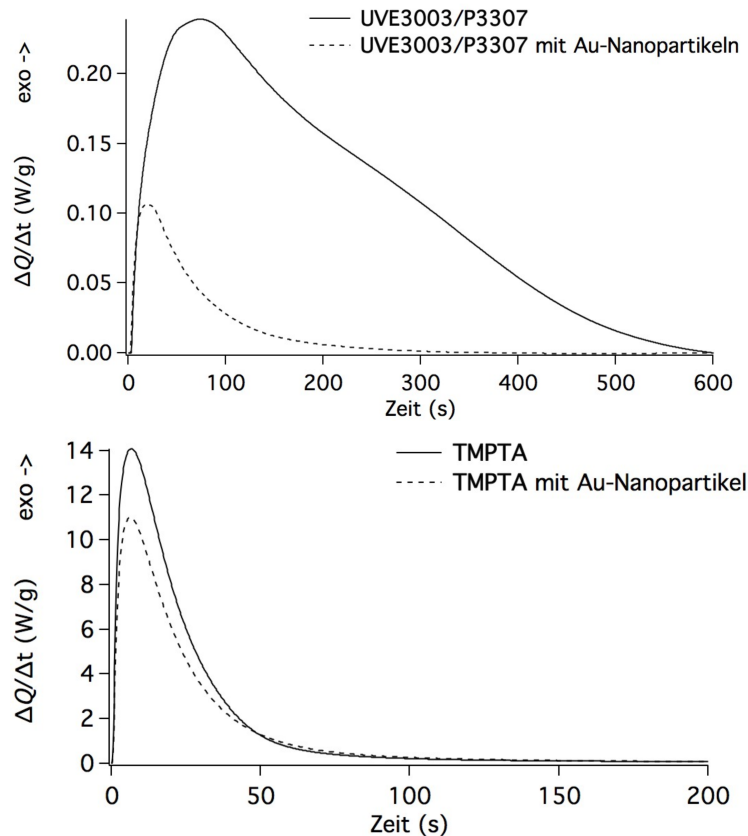


Abbildung 84 Vergleich der Photopolymerisation der Monomere und Pulverlackharze mit Au-Nanopartikeln und dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW/cm}^2$); **oben**: Präpolymeregemisch **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit Au-Nanopartikeln (0,03 Gew%) nach Einarbeitung der Nanopartikel über Extrusion und Mahlen des Präpolymeren **unten**: **TMPTA** nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel als Kolloid in **THF**

Auch wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit des NIR-Initiatorsystems verringert wird, ist eine Einbettung in das Photopolymer möglich und erschließt somit Möglichkeiten für weitere Anwendungen von Nanopartikel-Photopolymer-Komposite, die durchaus technische Vorteile bringen können [SCHM 16e]. Dabei zeugt vor allem eine homogene Verteilung der Nanopartikel im Photopolymer sowohl basierend auf den Monomeren, die oft als Reaktivverdünner Verwendung finden, oder auch den Pulverlackharzen von einem hohen Nutzen, da solche Komposite meist von einer homogenen Verteilung der Nanopartikel und einem hohen Maß von Wechselwirkung zwischen Partikel und Polymer profitieren [MIRA 13].

5 Zusammenfassung

In Anwendungen von Photoreaktionen zur Verfestigung von Beschichtungen, Klebstoffen oder Kompositen wird üblicherweise UV-Licht zur Initiierung der Photoreaktion eingesetzt. In dieser Hinsicht bewirkt die Absorption einen monomolekularen Zerfall eines Initiators, der Radikale oder elektrophile Spezies bildet, welche eine Kettenreaktion zum Aufbau eines Polymers starten. Mögliche Erweiterungen der photochemischen Methoden bietet unter anderem der Einsatz anderer Anregungswellenlänge des nahen Infrarot (NIR)-Lichts, womit Lichtquellen, wie NIR-Diodenlaser, dessen Anwendung in materialverarbeitenden Prozessen vorangeschritten ist, als Alternativen zu Quecksilberdampflampen eine Alternative bilden. Prozesse mit NIR-Laserstrahlung werden bereits bei der Herstellung von lithographischen Druckplatten eingesetzt, wurden aber noch nicht in Anwendungen der Lacke, Klebstoffe oder weitere transferiert. Dies ist wohl auf ein weitgehend fehlendes Verständnis dieser NIR-Initiatorsysteme oder den praktischen Beweisen von Vorteilen solcher Systeme zurückzuführen. Ein entscheidender Vorteil ist das Auslösen von thermischen chemischen und/oder physikalischen Prozessen durch die Laserstrahlung, die wegen der zwangsläufigen Generierung hoher Wärmemengen ermöglicht werden und in dieser Arbeit im Detail untersucht wurden. Desweiteren wurde zum Zwecke des besseren Verständnisses der Wirkung von NIR-Initiatorsystemen in üblicherweise eingesetzten Monomeren und Präpolymeren ein Fokus auf die Untersuchung mechanistischer Effekte des Initiatorsystems gelegt.

Das NIR-Initiatorsystem bestehend aus einem Sensibilisator und einem Initiator wurde hinsichtlich des Einflusses der Wahl der Komponenten und der Nutzung verschiedener Lichtquellen untersucht. Initiierende Radikale und Kationen werden dabei durch eine Elektrontransferreaktion zwischen einem Sensibilisator und einem Initiator und dem anschließenden Zerfall der Produkte generiert. Die Nutzung dieser NIR-Initiatorsysteme mit der Kombination von Heptamethincyaninen und Oniumsalzen oder Triazinderivaten beschränkt sich maßgeblich auf die Herstellung von Druckerplatten. Auch wenn die photosensibilisierte Polymerisation mit Absorbern im sichtbaren Bereich von etwa 400 nm bis 600 nm in der Literatur detailliert beschrieben wurde, erfolgten soweit vergleichsweise wenige Untersuchungen zur Beschreibungen der NIR-Initiatorsysteme. Des Weiteren ist eine Ausweitung der Anwendung auf Monomere und Präpolymere zur Herstellung von NIR-härtbaren Beschichtungssystemen, im Speziellen auch von Pulverbeschichtungen, von Interesse. Die Arbeit befasst sich mit der radikalischen und kationischen Photopolymerisation

dieser NIR-Initiatorsysteme, wobei insbesondere der Einfluss durch die Heptamethincyanine als Sensibilisator (**Sens**) untersucht wurde. Aus diesem Grund erfolgte eine Untersuchung zur Auswahl der NIR-Lichtquellen, deren Emission mit dem Absorptionsbereich dieser Cyanine überlappt und eine Bestrahlung von zweidimensionalen Objekten für einen technischen Prozess der Beschichtungstechnologie zulässt. Punktförmige Laserlichtquellen, welche beispielsweise im Prozess zur Herstellung der lithographischen Druckplatten verwendet werden, benötigen für eine Bestrahlung mit homogener Verteilung der auf die Oberfläche emittierten Photonen eine Modulation des Strahls. Das erfordert spezielle Anpassungen, was unter anderem mit einer Scanneroptik erzielt werden kann. Die Auswahl fiel jedoch auf Technologien, welche über Mikrooptiken einen Linienfokus der Laserstrahlung formen und aufgrund wachsender Nachfrage auch in anderen Anwendungsbereichen zukünftig eine Lösung der technischen Problemstellung der flächenmäßigen Bestrahlung mit Lasern in solchen Prozessen darstellt.

Zunächst wurde die Reaktivität der radikalischen Photopolymerisation von Monomeren mit 2 oder 3 Doppelbindungen nach Initiierung der unterschiedlichen Sensibilisator- und Initiator kombinationen untersucht und die Oxidationspotentiale, die Fluoreszenzquantenausbeute und der Löslichkeit der Sensibilisatoren ermittelt. Die Heptamethincyanine bilden durch Anregung und Elektronentransferreaktion mit einem Diaryliodoniumkation oder Triazinderivat Radikale und Kationen, deren effiziente Bildung durch die untersuchten Sensibilisatoren vornehmlich vom Ablaufen des Elektronentransfers und der Verhinderung des Rücktransfers abhängig ist, wobei ein Rücktransfer durch konkurrierende Reaktionen des **Sens⁺** verhindert werden muss, um die Wahrscheinlichkeit der Bildung initiierender Spezies zu erhöhen. Dies ist der Zerfall des **Sens⁺** wie im Beispiel der Barbiturate, die eine außerordentlich hohe Effizienz bei der radikalischen und kationischen Polymerisation aufweisen. Außerdem kann die Anwesenheit eines Reduktionsmittels zur Reduktion von **Sens⁺** den Rücktransfer verhindern und die Effizienz der Radikalbildung erhöhen. In diesem Fall dient das **BPh₄⁻** als Anion des Sensibilisators oder Iodoniumsalzes als Reduktionsmittel, das im Überschuss vorliegen sollte, um den Rücktransfer effektiv zu unterdrücken.

Weitere Bedingungen sind die Löslichkeit, die Fluoreszenzquantenausbeute und das Reduktionspotential der Absorber, deren Lage für ein Ablaufen der Elektronentransferreaktion zum Initiator von Bedeutung ist. Die hohe Löslichkeit und Solvation in den Monomeren und Präpolymeren bedingen eine hohe Extinktion und

ermöglichen den Elektronentransfer nach Lichtanregung in der Lösung. Dabei beschränkt jedoch eine hohe optische Dichte die Tiefenhärtung und mindert so die Reaktivität der Polymerisation zur Verfestigung der Beschichtung. Die Redoxpotentiale von Sensibilisator und Initiator müssen durch deren Lage den Elektronentransfer thermodynamisch begünstigen und ergeben eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei einer hohen negativen Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers. Für die Heptamethincyanine mit Absorptionsmaximum zwischen 750 - 850 nm und dem Bis(tert-butylphenyl)iodoniumkation oder **Triazin A** ist ΔG_{ET} deutlich negativ, so dass der photoinitierte Elektronentransfer abläuft. Die Fluoreszenzquantenausbeute sollte möglichst hoch sein, damit eine Konkurrenzfähigkeit des Elektronentransfers mit der Desaktivierung des **Sens*** vorliegt. Bei den Sensibilisatoren mit Fluoreszenzquantenausbeute $< 0,001\%$ überwiegt die strahlungslose Desaktivierung, die deutlich schneller abläuft und die Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers zu gering ist. Es genügt eine Fluoreszenzquantenausbeute von 7-15%, damit die Photoreaktion zur Bildung initiiierender Spezies effizient abläuft. Vor allem die hohe Löslichkeit der Heptamethincyaninabsorbern, besonders von dem Barbiturat **S5**, bietet eine gute Einarbeitung in den Monomeren und Präpolymeren, die selbst in den bei Raumtemperaturen festen Präpolymeren zur Herstellung von Pulverbeschichtungen gelungen ist.

Des Weiteren erhöht ein Überschuss des Initiators die Reaktivität der radikalischen und kationischen Polymerisation, da somit der mittlere Abstand zwischen den reagierenden Edukten verkürzt wird und ein Elektronentransfer erst bei einer Annäherung der Edukte ablaufen kann. Dies ist besonders bei den hochviskosen Präpolymeren der Fall, deren Polymerisation bei vergleichsweise geringen Initiatorkonzentrationen sehr träge verläuft. Eine Erhöhung der Sensibilisatorkonzentration ist sogar kontraproduktiv, da diese mit einer Verminderung des Anregungsvolumens vor allem bei hohen Schichtdicken einher geht. Vielmehr ist eine hohe Konzentration des Reagenz **Sens*** für eine hohe Reaktivität der Photopolymerisation notwendig. Dies wird durch eine Erhöhung der Anzahl absorbierter Photonen durch Steigerung der Bestrahlungsleistung der Lichtquelle erreicht.

Im Gegensatz zur Untersuchung der radikalischen Polymerisation kann bei der kationischen Polymerisation ein direkter quantitativer Nachweis der initiiierenden Spezies geliefert werden. Außerdem wurden die Zerfallsprodukte des Initiatorsystems nach Bestrahlung untersucht. Der Nachweis der Protonenbildung in Verbindung mit

Spaltung des Heptamethinabsorbers wurde somit erstmalig beschrieben. Somit können Informationen des in der Literatur nicht unstrittigen Mechanismus zur Kationenbildung der photosensibilisierten Polymerisation mit Oniumsalzen gegeben werden. Die Kationen werden dabei direkt durch den Zerfall des Sensibilisators gebildet, deren Ausbeute der Kationen dabei abhängig vom **Sens** maximal 48% ist. Durch eine Reaktion mit nucleophilen Verbindungen, die selbst aus dem Zerfall des Sensibilisators gebildet werden, werden die Kationen zusätzlich verbraucht. Die Polymerisation von üblicherweise verwendeten Oxiranen ist aufgrund der anwesenden oder gebildeten nucleophilen Verbindungen nicht möglich, weshalb Aziridine als Monomere eingesetzt wurden, welche nicht durch Nucleophile inhibiert werden und ein hohes Potential in Anwendungen der Beschichtungstechnologie oder in Klebstoffen versprechen. Insbesondere sind dabei Monomere mit radikalisch polymerisierbaren Acrylatgruppen und kationisch polymerisierbaren Aziridgruppen von Nutzen. Diese wurden in einer begleitenden Untersuchung [VOGT 01] zum Zweck der Photopolymerisation mit dem NIR-Initiatorsystem eigens synthetisiert. Der Vorteil dieser Verbindungen ist eine schnelle Härtung durch die radikalische Polymerisation gefolgt von einer Nachhärtung, die wegen der lebenden kationischen Polymerisation nach kurzer Lichtinitiiierung auch im Dunkeln abläuft.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Initiierung des NIR-Initiatorsystems zur Polymerisation neben der Photoreaktion auch thermisch erfolgt. Die Initiierungstemperatur ist dabei vom **Sens** und Initiator und deren Konzentrationen abhängig. Der Mechanismus der thermisch induzierten Radikalbildung zur Polymerisation der Monomere kann nicht geklärt werden, jedoch kann eine thermische Anregung zur Bildung des **Sens*** ausgeschlossen werden, da bei Abschätzung mittels der Boltzmann-Verteilung die nötige Temperaturerhöhung deutlich höher liegt als die ermittelte Differenz zwischen Raumtemperatur und Initiierungstemperatur der DSC-Messungen. Dennoch ist die Initiierungstemperatur nur im Falle von Sensibilisatoren, die auch bei der photonischen Anregung die radikalische Polymerisation initiieren, im Vergleich zur Initiierungstemperatur der Initiatoren ohne Anwesenheit des **Sens** reduziert. Die thermische Initiierung der Polymerisation ist vor allem bei Lasern als Lichtquellen zu berücksichtigen, bei deren Einsatz in Kombination mit Sensibilisatoren mit geringer Fluoreszenzquantenausbeute die Temperaturerhöhung durch strahlungslose Desaktivierung zur Initiierung der Polymerisation führt.

Der Einfluss durch die Lichtquelle auf die Photopolymerisation wurde durch einen Vergleich der Initiierung mit verschiedenen NIR-LEDs und Laserlichtquellen, deren

punktförmiger Fokus durch Mikrooptiken auf einen Linienfokus aufgeweitet wurde, ermittelt. Die Bestrahlung zur Polymerisation vor allem von hohen Schichtdicken der Monomere oder Präpolymere erzielt dabei eine hohe Reaktivität, wenn das Emissionsspektrum nicht komplett mit dem Absorptionsspektrum des **Sens** überlappt, sondern die Emission zu niedrigeren Anregungsenergien verschoben ist. Die Überlappung liegt dabei bei größeren Wellenlängen als das Absorptionsmaximum und durch die geringere Extinktion des **Sens** in diesen Wellenlängenbereich kann ein größeres Anregungsvolumen in der Monomerschicht erreicht werden. Die Laserbestrahlung mit Linienfokus verspricht Potential, da die Leistung der LEDs in einem technischen Prozess nicht ausreicht, um mit der Reaktivität derzeit am Markt genutzter Quecksilberdampflampen, in Kombination mit UV-Initiatoren, konkurrieren zu können. Der Energieeintrag durch die Laserstrahlung konnte mit den Umsatz des Präpolymeren in Relation gesetzt werden, es bieten sich jedoch noch kinetische Untersuchungen der laserlicht-induzierten Polymerisation an, um nicht nur einzelne Messpunkte sondern eine zeitabhängige Messkurve aufzuzeigen. Die Absorber der NIR-Initiatorsysteme kombiniert mit Laserbestrahlung ist ein Vorteil für Anwendungen mit zusätzlicher Nutzung der Abwärme bei Desaktivierung des angeregten Absorbers. Zum Einen ermöglicht dies eine zusätzliche thermische Initiierung der Polymerisation und zum Anderen ist neben der photonisch-induzierten Polymerisation von Pulverlacken auch ein Schmelzen und Spreiten zur Ausbildung einer Filmschicht der festen Präpolymere möglich. Dieser Prozess kann durch Kopplung verschiedener Laserwellenlängen und Einarbeitung von Sensibilisatoren mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen optimiert werden. Sensibilisatoren mit geringer Fluoreszenzquantenausbeute erzeugen in diesem Zusammenhang durch strahlungslose Desaktivierung ein hohes Maß an Wärme.

Um den Einfluss von lichtstreuenden oder absorbierenden Stoffen zu untersuchen wurden Versuche zu einer Photopolymerisation von Monomer- und Präpolymerschichten bei Anwesenheit von Partikeln unternommen. Die Effektivität der Photopolymerisation wird durch diese konkurrierende Streuung oder Absorption der Mikropartikel gesenkt. Der Umsatz der Monomere mit Pigmentpartikeln oder funktioneller Nanopartikel ist von den optischen Eigenschaften und der Schichtdicke abhängig, wobei funktionelle Partikel mit einem geringen Brechzahlunterschied zum Monomer eine geringere Minderung der Polymerisationsgeschwindigkeit bieten. Der geringe Umsatz und die geringe Reaktivität der Goldnanopartikel korreliert nicht mit den optischen Eigenschaften des Kolloids, da im Grunde geringe Lichtstreuung und Absorption im Bereich der NIR-Strahlung auftritt. Vermutlich ist die geringe

Reaktivität auf eine Reaktion dieser Partikel mit den Radikalen zurückzuführen. Der Umsatz und die Reaktivität sind vor allem in hochviskosen Monomeren beziehungsweise Präpolymeren herabgesetzt. In diesen Fällen behindert die geringe Mobilität der Primärradikale und Radikaleketten eine Initiierung der Polymerisation in tiefliegenden Schichten. Eine Erhöhung der Intensität der Lichtquelle erhöht auch das Anregungsvolumen oder im Falle von Laserbestrahlung kann die Initiierung der NIR-Initiatorsysteme auch thermisch induziert erfolgen. So konnten Pulverlacksysteme bei Anregung mit Laserstrahlung bei 980 nm rein thermisch-induziert polymerisiert werden. Dies bietet die Funktionalisierung der Photopolymere mit Partikeln, die bei der NIR-Photopolymerisation unterstützend auf den Effekt der thermischen Polymerisation setzt und gegenüber Anwendungen der UV-Strahlenhärtung eine Verbesserung darstellt.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [AKIH 01] Akihiro, S.; Hideo, K. E. T., Three Component Photo Radical Initiating Systems: Effect of Accelerator. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2001, 14 (2), 259–262
- [AMEN 13] Amendola, V.; Meneghetti, M., What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15 (9), 3027–3046
- [AMRH 11] Amrhein, F.; Kehrer, M.; Schreck, T.; Bochtler, U.; Hellmann, R.; Kaloudis, M., Schnelle Aushärtung auch im Schatten - UV-LED-Bestrahlung von Vergussmaterialien. *Adhäsion Kleben und Dichten* 2011, 55 (5), 38–41
- [ANDR 97a] Andrzejewska, E.; Bogacki, M. B., Monomolecular and bimolecular termination in the polymerization of di(meth)acrylates. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1997, 198 (5), 1649–1664
- [ANDR 97b] Andrzejewska, E.; Linden, L.-A.; Rabek, J. F., Modeling the kinetics of photoinitiated polymerization of di(meth)acrylates. *Polym. Int.* 1997, 42 (2), 179–187
- [ANDR 01] Andrzejewska, E., Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science* 2001, 26 (4), 605–665
- [ANSE 94] Anseth, K. S.; Wang, C. M.; Bowman, C. N., Kinetic Evidence of Reaction Diffusion during the Polymerization of Multi(meth)acrylate Monomers. *Macromolecules* 1994, 27 (3), 650–655
- [ANYA 08] Anyaogu, K. C.; Cai, X.; Neckers, D. C., Gold Nanoparticle Photopolymerization of Acrylates. *Macromolecules* 2008, 41 (23), 9000–9003
- [ATTE 06] Attenburrow, G.; Ding, J.; Jiang, X.; Lips Priscilla Amber, M. Powder Coatings. WO2006082080, 2006
- [AZAN 07] Azan, V.; Lecamp, L.; Lebaudy, P.; Bunel, C., Simulation of the photopolymerization gradient inside a pigmented coating. *Progress in Organic Coatings* 2007, 58 (1), 70–755
- [BACH 03] Bachmann, F.; Takahashi, R., Chances and limitations of high-power diode lasers. *The Review of Laser Engineering* 2003, 31 (5), 313–317
- [BAER 06] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A., *Technische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006, S. 397–398
- [BALZ 14a] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A., *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*. Wiley-VCH: Weinheim, 2014, S.1–5

-
- [BALZ 14b] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A., Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, 2014, S.5-73
- [BALZ 14c] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A., Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, 2014, S.170-172
- [BALZ 14d] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A., Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, 2014, S.439-440
- [BALZ 14e] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A., Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, 2014, S. 150-157
- [BAO 13] Bao, L.; Bai, J.; Price, K.; DeVito, M.; Grimshaw, M.; Dong, W.; Guan, X.; Zhang, S.; Zhou, H.; Bruce, K.; Dawson, D.; Kanskar, M.; Martinsen, R.; Haden, J., Reliability of High Power/Brightness Diode Lasers Emitting from 790 to 980 nm. Proc. of SPIE 2013, 8605
- [BARC 13] Barcikowski, S.; Compagnini, G., Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids. Physical chemistry chemical physics, 2013, 15 (9), 3022-6
- [BARC 15] Barcikowski, S. ; Baranowski, T. ; Durmus, Y. ; Wiedwald, U. ; Goekce, B.: Solid solution magnetic FeNi nanostrand-polymer composites by connecting-coarsening assembly. In: Journal of Materials Chemistry C 3 (2015), Nr. 41, 10699-10704
- [BAUM 14] Baumann, H.; Ernst, U.; Goetz, M.; Griesbeck, A.; Oelgemöller, M.; Oppenländer, T.; Schlörholz, M.; Strehmel, B., Licht als kleinstes Reagenz und Werkzeug. Nachrichten aus der Chemie 2014, 62 (5), 507-512
- [BAUM 15a] Baumann, H.; Hoffmann-Walbeck, T.; Wenning, W.; Lehmann, H.-J.; Simpson, C. D.; Mustroph, H.; Stebani, U.; Telser, T.; Weichmann, A.; Studenroth, R., Imaging Technology, 3. Imaging in Graphic Arts. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: 2015
- [BAUM 15b] Baumann, H., Lithographische Druckplatten für Laserbelichtung. Chemie in unserer Zeit 2015, 48 (1), 14-29
- [BECK 91a] Becker, H. G. O., *Einführung in die Photochemie*. 3 ed.; G. Thieme: Stuttgart, New York, 1991; S. 196-220
- [BECK 91b] Becker, H. G. O., *Einführung in die Photochemie*. 3 ed.; G. Thieme: Stuttgart, New York, 1991; S. 360-365
- [BECK 91c] Becker, H. G. O., *Einführung in die Photochemie*. 3 ed.; G. Thieme: Stuttgart, New York, 1991; S. 69-84
- [BECK 91d] Becker, H. G. O., *Einführung in die Photochemie*. 3 ed.; G. Thieme: Stuttgart, New York, 1991; S. 97-116
- [BEIE 11] Beier, B., Arraytechnologie statt einzelner Laserdiode. Laser Technik Journal 2011, 8 (2), 34–36

-
- [BEIE 05] Beier, B.; Ernst, U.; Pitz, H. Apparatus for supplying radiation energy onto printing material., 2005
- [BERE 93] Beres, L., Radiation Curing. In Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-VCH: New York, 1993; Vol. 20
- [BEVI 89] Bevington, J. C., Free-Radical Polymerization - Overall Mechanism. In Comprehensive Polymer Science - Chain Polymerization, Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P.; Allen, G.; Bevington, J. C., Eds. Pergamon Press: Oxford, 1989; Vol. 3
- [BHOI 16] Bhoi, V. I.; Kumar, S.; Murthy, C. N., Cyclodextrin encapsulated monometallic and inverted core-shell bimetallic nanoparticles as efficient free radical scavengers. New Journal Chemistry 2016, 40 (2), 1396-1402
- [BILL 98a] Biller, K.; MacFadden, B. Radiation Curing of Powder Coatings on Heat-sensitive substrates: Chemical Compositions and Processes for obtaining Coated Workpieces. US5789039, 1998
- [BILL 98b] Biller, K.; MacFadden, B. Radiation curing of powder coatings on wood. US5824373 A, 1998
- [BISW 09] Biswal, D.; Hilt, J. Z., Analysis of Oxygen Inhibition in Photopolymerization of Hydrogel Micropatterns Using FTIR Imaging Macromolecules 2009, 42 (4), 973-979
- [BROC 12] Brock, T., Applikation und Trocknung; Lackierprozesse. In Lehrbuch der Lacktechnologie, 4 ed.; Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.; Strehmel, B., Eds. Vincentz Network: Hannover, 2012; S. 311-380
- [BRÖM 12] Brömme, T.; Moebius, J.; Schafer, S.; Schmitz, C.; Strehmel, B., Photocuring in a different light: crosslinking can be achieved by near infrared (NIR) radiation. Eur. Coat. J. 2012, (9), 20-21, 24-26, 27
- [BRÖM 15] Brömme, T.; Oprych, D.; Horst, J.; Pinto, P. S.; Strehmel, B., New iodonium salts in NIR sensitized radical photopolymerization of multifunctional monomers. RSC Advances 2015, 5 (86), 69915-69924
- [BÜSC 07] Büschel, M.; Beck, E. Photoinitiatoren für Beschichtungsstoffe. DE10 2007 053 198 A1, 2007
- [BYER 76] Byers, G. W.; Gross, S.; Henrichs, P. M., Direct and Sensitized Photooxidation of Cyanine Dyes. Photochemistry and Photobiology 1976, 23 (1), 37-43
- [CAI 97] Cai, X.; Anyaogu, K. C.; Neckers, D. C., Photopolymerization of Gold Nanoparticles: Size-Related Charge Separation and Emission. Journal of the American Chemical Society 1997, 119 (37), 11324-11325
- [CAIG 01] Caiger, N., Industrial Application of UV-Curing Jet Inks. In International Conference on Digital Production Printing and Industrial Applications Antwerp, Antwerp, Belgium, 2001; S. 161-164
- [CALZ 76] Calzaferri, G.; Gugger, H.; Leutwyler, S., Einfluss intramolekularer Bewegungen auf die Fluoreszenzquantenausbeute. Helv. Chim. Acta 1976, 58, 1969-1987

-
- [CAST 96] Castellanos, F.; Fouassier, J. P.; Priou, C.; Cavezzan, J., Synthesis, reactivity, and properties of new diaryliodonium salts as photoinitiators for the cationic polymerization of epoxy silicones. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60 (5), 705-13
- [CAST 07] Castell, P.; Wouters, M.; Fischer, H.; With, G., Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology. *Journal of Coatings Technology and Research* 2007, 4 (4), 411-423
- [CHAN 86] Chandler, D., Roles of classical dynamics and quantum dynamics on activated processes occurring in liquids. *Journal of Statistical Physics* 1986, 42 (1), 49-67
- [CHEN 98] Chen, P.; Li, J.; Qian, Z.; Zheng, D.; Okasaki, T.; Hayami, M., Study on the Photooxidation of a Near-infrared-absorbing Benzothiazolone Cyanine Dye. *Dyes and Pigments* 1998, 37 (3), 213-222
- [CHEN 07] Chen, S.; Cook, W. D.; Chen, F., Thermal and photopolymerization of divinyl ethers using an iodonium initiator: the effect of temperature. *Polymer International* 2007, 56 (11), 1423-1431
- [CHER 13] Chernousova, S.; Epple, M., Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal. *Angew Chem Int Ed Engl* 2013, 52 (6), 1636-1653
- [CLOS 86] Closs, G. L.; Calcaterra, L. T.; Green, N. J.; Penfield, k. W.; Miller, J. R., Distance, stereoelectronic effects, and the Marcus inverted region in intramolecular electron transfer in organic radical anions. *The Journal of Physical Chemistry* 1986, 90 (16), 3673-3683
- [CLOS 88] Closs, G. L.; Miller, J. R., Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules. *Science* 1988, 240, 440-447
- [COLL 02] Colley, C. S.; Grills, D. C.; Besley, N. A.; Jockusch, S.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Towrie, M.; Turro, N. J.; Gill, P. M. W.; George, M. W., Probing the Reactivity of Photoinitiators for Free Radical Polymerization - Time Resolved infrared Spectroscopy Study of Benzoyl Radicals. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124 (50), 14952-14958
- [COND 26] Condon, E. U., A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Physical Review Letters* 1926, 28, 1182-1201
- [COND 28] Condon, E. U., Nuclear Motions Associated with Electron Transition in Diatomic Molecules. *Physical Review Letters* 1928, 32, 858-872
- [CRIV 77] Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* 1977, 10 (6), 1307-1315
- [CRIV 78] Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Dye-Sensitized Photoinitiated Cationic Polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1978, 16 (10), 2441-2451

-
- [CRIV 81a] Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Redox Cationic Polymerization-The Diaryliodonium Salt-Ascorbate Redox Couple. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1981, 19 (2), 539-548
- [CRIV 81b] Crivello, J. V.; Lee, J. L., Photosensitized Cationic Polymerizations Using Dialkylphenylacysulfonium and Dialkyl(4-hydroxyphenyl)sulfonium Salt Photoinitiators. *Macromolecules* 1981, 14 (5), 1141-1147
- [CRIV 83] Crivello, J. V.; Lockhart, T. P.; Lee, J. L., Diaryliodonium Salts as Thermal Initiators of Cationic Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1983, 21 (1), 97-109
- [CRIV 97] Crivello, J. V.; Mao, Z., Preparation and Cationic Photopolymerization of Organic-Inorganic Hybrid Matrixes. *Chemistry of Materials* 1997, 9 (7), 1562-1569
- [CRIV 99] Crivello, J. V.; Dietliker, K., Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Polymerization. In *Surface Coatings Technology Series*, Bradley, G., Ed. Wiley: 1999
- [CRIV 01] Crivello, J. V.; Sangermano, M., Visible and Long-Wavelength Photoinitiated Cationic Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2001, 39 (3), 343-356
- [CRIV 05] Crivello, J. V., Investigation of the photoactivated frontal polymerization of oxetanes using optical pyrometry. *Polymer* 2005, 46 (26), 12109-12117
- [CRIV 09] Crivello, J. V., Redox initiated cationic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2009, 47 (7), 1825-1835
- [CZEC 04a] Czech, Z., Crosslinkable propyleneimine pressure-sensitive adhesive acrylates and their pot life. *Polymers for Advanced Technologies* 2004, 15 (9), 539-543
- [CZEC 04b] Czech, Z., Multifunctional propyleneimines-new generation of crosslinkers for solvent-based pressure-sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2004, 24 (6), 503-511
- [CZEC 05] Czech, Z., Synthesis of new solvent-borne acrylic pressure-sensitive adhesives with low shrinkage. *Polimery* 2005, 50 (11-12), 831-838
- [DALY 04] Daly, A.; Shah, N.; Kraski, R. Free radical cured coating powders for smooth, low gloss powder coatings. US2004068027, 2004
- [DECK 89] Decker, C.; Moussa, K., Real-Time Kinetic Study of Laser-Induced Polymerization. *Macromolecules* 1989, 22 (12), 4455-4462
- [DECK 90a] Decker, C.; Moussa, K., Kinetic Study of the Cationic Photopolymerization of Epoxy Monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1990, 28 (12), Decker, C.,
- [DECK 90b] Real-time monitoring of polymerization quantum yields. *Macromolecules* 1990, 23 (25), 5217-52203429-3443

-
- [DECK 97] Decker, C.; Elzaouk, B., Laser-Induced Crosslinking Polymerization of Acrylic Photoresists. *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 65 (5), 833-844
- [DECK 99] Decker, C., High-speed curing by laser irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 1999, 151 (1), 22-28
- [DECK 01] Decker, C.; Zahouily, K.; Decker, D.; Nguyen, T.; Viet, T., Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. *Polymer* 2001, 42 (18), 7551-7560
- [DECK 02] Decker, C., Light-induced crosslinking polymerization. *Polymer International* 2002, 51 (11), 1141-1150
- [DESO 11] de Sordi, M. L. T.; de Oliveira da Silva, E.; Ceschi, M. A.; Petzhold, C. L., Synthesis and radical polymerization of bifunctionalized aziridinic methacrylates. *Reactive and Functional Polymers* 2011, 71 (6), 648-654
- [DEVO 88] DeVoe, R. J.; Sahyun, M. R. V.; Schmidt, E., Electron transfer sensitized photolysis of onium salts. *Canadian Journal of Chemistry* 1988, 66 (2), 319-324
- [DIAS 00] Dias, A. A.; Hartwig, H.; Jansen, J. F. G. A., Real time FT-IR for both liquid and radiation curable powder systems. *Surface Coatings International* 2000, 83 (8), 382-388
- [DIN 95] DIN-Vorschrift 53241-1:1995-05, Bestimmung der Iodzahl - Teil 1: Verfahren mit Wijs-Lösung
- [EMER 67] Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, D.; Bird, G. R., The Geometrical Structure and Absorption Spectrum of a Cyanine Dye Aggregate. *The Journal of Physical Chemistry* 1967, 71 (8), 2396-2403
- [ENCI 96] Encinas, M. V.; Lissi, E. A.; Martinez, C., Polymerization of 2-Hydroxyethyl methacrylate induced by azo compounds: Solvent Effects. *European Polymer Journal* 1996, 32 (9), 1151-1154
- [ENCI 98] Encinas, M. V.; Lissi, E. A.; Rufs, A. M.; Alvarez, J., Microemulsion Polymerization of Methyl methacrylate Photoinitiated by Symmetrical Azocompounds of Different Hydrophobicity. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 1998, 14 (20), 5691-5694
- [ERNS 13] U. Ernst, Final report of the BMBF project "Trock-o-dil", FKZ 13N10011(<http://www.ot-mabrilas.de/wp-content/uploads/2013/06/Abschlussbericht-Trockodil.pdf>) (Stand: 01.09.2016)
- [ESEN 13] Esen, D. S.; Arsu, N.; Da Silva, J. P.; Jockusch, S.; Turro, N. J., Benzoin type photoinitiator for free radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2013, 51 (8), 1865-1871
- [EU 09] Amtsblatt der Europäischen Union; Richtlinie 2009/125/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 21.10.2009 zur Schaffung eines Rahmens für die Festlegung von Anforderungen an Gestaltung energieverbrauchsrelevanter Produkte;

-
- [EU 12] Amtsblatt der Europäischen Union; Verordnung (EU) Nr. 1194/2012 der Kommission vom 12.12.2012 zur Durchführung der Richtlinie 2009/125/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates im Hinblick auf Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Lampen mit gebündeltem Licht, LED-Lampen und dazugehörigen Geräten
- [FENG 98] Feng, K.; Zang, H.; Martin, D.; Marino, T. L.; Neckers, D. C., Synthesis and Study of Iodonium Borate Salts as Photoinitiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1998, 36 (10), 1667-1677
- [FENG 09] Feng, L.; Byoung, S., Acrylic resin resisting oxygen inhibition during free-radical photocuring. I. Formulation attributes. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 112 (3), 1565-1571
- [FERM 50] Fermi, E., *Nuclear Physics*. University of Chicago Press: 1950; S.142
- [FEW 16] Online Produktkatalog der Absorber von FEW Chemicals GmbH few.de (Stand 12.04.2016)
- [FICE 08] Ficek, B. A.; Thiesen, A. M.; Scranton, A. B., Cationic photopolymerizations of thick polymer systems: Active center lifetime and mobility. *European Polymer Journal* 2008, 44 (1), 98-105
- [FORB 08] Forbes, A.; Bayer, A.; Meinschien, J.; Mitra, T.; Brodner, M.; Lizotte, T. E., Beam shaping of line generators based on high power diode lasers to achieve high intensity and uniformity levels. *Proc. of SPIE* 2008, 7062, 70620X-70620X-7
- [FOUA 89] Fouassier, J. P.; Burr, D.; Crivello, J. V., Time-resolved Laser Spectroscopy of the Sensitized Photolysis of Iodonium Salts. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 1989, 49 (3), 317-324
- [FOUA 96] Fouassier, J. P., Photoinitiators and photosensitizers of Polymerization: A short Review. *European Coatings Journal* 1996, (6), 412-419
- [FOUA 03] Fouassier, J. P.; Allonas, X.; Burget, D., Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. *Progress in Organic Coatings* 2003, 47 (1), 16-36
- [FOUA 10] Fouassier, J. P.; Morlet-Savary, F.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Ley, C., Dyes as Photoinitiators or Photosensitizers of Polymerization Reactions. *Materials* 2010, 3 (12), 5130-5142
- [FOUA 12a] Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Photopolymerization and Photo-Cross-Linking. In *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, Wiley-VCH: 2012; S. 3-9
- [FOUA 12b] Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Part II: Radical Photoinitiating Systems. In *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, Wiley-VCH: 2012; S. 123-287 und angegebene Referenzen
- [FOUA 12c] Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Part III. Nonradical Photoinitiating Systems. In *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, Wiley-VCH: 2012; S. 289-334 und angegebene Referenzen

-
- [FOUA 12d] Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency, Wiley-VCH: 2012; S. 94-95
- [FOUA 12e] Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Three-component photoinitiating systems: towards innovative tailor made high performance combinations. RSC Advances 2012, 2 (7), 2621
- [FOUA 12f] Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Part I: Basic Principles and Applications of Photopolymerization Reactions. In Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency, Wiley-VCH: 2012; S. 1-122
- [FRAN 26] Franck, J., Elementary processes of Photochemical Reactions. Transactions of the Faraday Society 1926, 21, 536-543
- [FUKU 08] Fukushige, Y. Inkjet-Recording Ink Composition and Image-Forming Process. US7470015 B2, 2008
- [GATE 90] Gatechair, L. R.; Tiefenthaler, A. M., Depth of Cure Profiling of UV-Cured Coatings. ACS Symposium Series 1990, 417, 27-42
- [GERM 07] Germack, D. S.; Wooley, K. L., Isoprene Polymerization via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2007, 45 (17), 4100-4108
- [GÖKC 15] Goekce, B. ; van 't Zand, D. D. ; Menendez-Manjon, A. ; Barcikowski, S.: Ripening kinetics of laser-generated plasmonic nanoparticles in different solvents. In: Chemical Physics Letters 626 (2015), S. 96-101
- [GOET 81] Goethals, E. J.; Vlegels, M. A., Synthesis of a Macromer by Cationic Polymerization. Polymer Bulletin 1981, 4 (9), 521-525
- [GOET 85] Goethals, E. J.; Van De Velde, M.; Eckhaut, G.; Bouquet, G., Polymerization and Copolymerization of N-Alkylaziridines. 1985, 286, 219-229
- [GOET 89] Goethals, E. J.; Penczek, S., Cationic Ring-opening Polymerization: Introduction and General Aspects. In Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reaction and Applications of Polymers: Chain Polymerization Part I, Pergamon Press: Oxford, 1989; S. 711-717
- [GOOD 97] Goodner, M. D.; Lee, H. R.; Bowman, C. N., Method for Determining the Kinetic Parameters in Diffusion-Controlled Free-Radical Homopolymerizations. Industrial and Engineering Chemistry Research 1997, 36 (4), 1247-1252
- [GOOD 99] Goodner, M. D.; Bowman, C. N., Modeling Primary Radical Termination and its Effects on Autoacceleration in Photopolymerization Kinetics. Macromolecules 1999, 32 (20), 6552-6559
- [GREE 10a] Green, W. A., Industrial Photoinitiators: A Technical Guide. CRC Press: Boca Raton, 2010, S.1-15
- [GREE 10b] Green, W. A., Industrial Photoinitiators: A Technical Guide. CRC Press: Boca Raton, 2010, S.38-39

-
- [GROT 12] Groteklaes, M., Lackrohstoffe. In Lehrbuch der Lacktechnologie, 4 ed., Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.; Strehmel, B., Eds. Vincentz Network: Hannover, 2012; S. 108-206
- [GUPT 81] Gupta, S. N.; Thijs, L.; Neckers, D. C., Synthesis and Polymerization of p-(p'-Vinylbenzoyl)-peroxybenzoic Acid tert-butylester - A Monomer containing a photodissociable radical Source. The Journal of Physical Chemistry Part: A 1981, 19 (4)
- [HABE 09] Habenicht, K., Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 5 ed, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 2009
- [HAGE 89] Hagemann, H. J., Photoinitiators and Photoinitiation Mechanisms of Free-Radical Polymerization Processes. In Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, Allen, N. S., Ed. Elsevier: New York, 1989; S. 1-55
- [HALE 94] Haley, N. F.; Corbiere, S. L. Radiation-sensitive composition containing a resole resin and a novolac resin and use thereof in lithographic printing plates. US5372907 A, 1994
- [HALV 04] Halvorson, R. H.; Erickson, R. L.; Davidson, C. L., Polymerization Efficiency of Curing Lamps: A Universal Energy Conversion Relationship Predictive of Conversion of Resin-Based Composite. Operative Denistry 2004, 29 (1), 105-111
- [HART 05] Hartwig, A.; Sebald, M.; Kleemeier, M., Cross-linking of cationically polymerised epoxides by nanoparticles. Polymer 2005, 46 (7), 2029-2039
- [HÄRT 12] Härth, M.; Schubert, D. W., Simple Approach for Spreading Dynamics of Polymeric Fluids. Macromolecular Chemistry and Physics 2012, 213 (6), 654-665
- [HASS 05] Hassoon, S.; Neckers, D. C., Electron Transfer Photoreduction of 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone with Tetrabutylammonium Triphenylbutylborate and N,N-Dimethyl-2,6-diisopropylaniline. The Journal of Physical Chemistry 1995, 99 (23), 9416-9424
- [HATA 00] Hatano, T.; Fukui, K.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Urano, T., Sensitization Mechanisms of Photopolymer Coating Layer using Infrared Dye. Journal of Photopolymer Science and Technology 2000, 13 (5), 697-702
- [HAUC 00] Hauck, G.; Savariar-Hauck, C.; Timpe, H. J. IR-Empfindliche Zusammensetzung und deren Verwendung zur Herstellung von Druckplatten. DE19906823 A1, 2000
- [HELS 15] Helsby, D.; Market Overview - Overview of the European Market for Radiation Curing; Radtech Europe 2015; Prag 13.10.15-15.10.15
- [HERZ 74] Herz, A. H., Dye-Dye Interactions of Cyanines in Solution and at AgBr Surfaces. Photographic Science and Engineering 1974, 18 (3), 323-335

-
- [HERZ 77] Herz, A. H., Agregation of Sensitizing Dyes in Solution and their Absorption onto Silver Halides. *Advances in Colloid and Interface Science* 1977, 8 (4), 237-298
- [HOPP 10] Hoppe, C. C.; Ficek, B. A.; Eom, H. S.; Scranton, A. B., Cationic photopolymerization of epoxides containing carbon black nanoparticles. *Polymer* 2010, 51 (26), 6151–6160
- [HOYL 90] Hoyle, C. E.; Kinstle, J. F., *Radiation Curing of Polymeric Materials*. American Chemical Society: Washington DC, 1990; Vol. 417
- [HOYN 09] Hoynant, P.; Pitz, H. Verfahren zum Trocknen von Druckfarbe und Druckfarbe. DE102008056237 A1, 2009
- [HULL 86] Hull, C. W. Apparatur for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. US4575330, 1986
- [HYNE 86] Hynes, J. T., Chemical reaction rates and solvent friction. *Journal of Statistical Physics* 1986, 42 (1), 149-168
- [IBRA 15] Ibrahimkuty, S. ; Wagener, P. ; Dos Santos Rolo, T. ; Karpov, D. ; Menzel, A. ; Baumbach, T. ; Barcikowski, S. ; Plech, A.: A hierarchical view on material formation during pulsed-laser synthesis of nanoparticles in liquid. In: *Scientific Reports* (2015), Nr. 5:16313, 1-11
- [ITO 98] Ito, H., Preparation of Lithographic Resist Polymers by Anionic Polymerization. In *Applications of Anionic Polymerization Research*, Quirk, R. P., Ed. 1998; S. 218-234. ACS Symposium Series
- [IWAI 07] Iwai, Y.; Kunita, K. Compound having polymethine-chain structure, image forming material, planographic printing plate precursor, and image forming method using the same, method of making planographic printing plate, and planographic printing method. EP1849836 A2, 2007
- [IWAI 11] Iwai, Y. Photosensitive Composition, Lithographic Printing Plate, Precursor, Lithographic Printing Method, and Novel Cyanine Dyes. US7935473 B2, 2011
- [JABL 35] Jablonski, A., Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 1935, 94, 38-46
- [JAKU 01] Jakubiak, J.; A., S.; Lindén, L.-Å.; Rabek, J. F., Isothermal Photo Differential Scanning Calorimetry. Crosslinking polymerization of multifunctional monomers in presence of visible light photoinitiators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2001, 65 (2), 435–443
- [JARI 00] Jarikov, V. V.; Neckers, D. C., Anionic Photopolymerization of Methyl 2-Cyanoacrylate and Simultaneous Color Formation. *Macromolecules* 2000, 33 (21), 7761-7764
- [JOCK 01] Jockusch, S.; Landis, M. S.; Freiermuth, B.; Turro, N. J., Photochemistry and Photophysics of α -Hydroxy Ketones. *Macromolecules* 2001, 34 (6), 1619-1626

-
- [JOHN 05] Johnson, P. M.; Reynolds, T. B.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N., High throughput kinetic analysis of photopolymer conversion using composition and exposure time gradients. *Polymer* 2005, 46 (10), 3300-33065
- [JONU 16] Jonusauskas, L.; Lau, M.; Gruber, P.; Gokce, B.; Barcikowski, S.; Malinauskas, M.; Ovsianikov, A., Plasmon assisted 3D microstructuring of gold nanoparticle-doped polymers. *Nanotechnology* 2016, 27 (15), 154001
- [JUNG 98] Jung, T., Eisenoxidpigmente und Ruße-Eine Herausforderung für die UV-Härtung. *Farbe und Lack* 1998, 104, 81–85
- [KARA 05] Karatsu, T.; Yanai, M.; Yagai, S.; Mizukami, J.; Urano, T.; Kitamura, A., Evaluation of sensitizing ability of barbiturate-functionalized non-ionic cyanine dyes; application for photoinduced radical generation system initiated by near IR light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2005, 170 (2), 123-129.
- [KABA 00] Kabatc, J.; Jedrzejewska, B.; Paczkowski, J., Kinetic Study of Free-Radical polymerization Photoinitiated by Cyanine Borates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2000, 38 (13), 2365-2374
- [KABA 10] Kabatc, J., The Cyanine Dye/Trichloromethyl-1,3,5-triazine/Thiols in Two- and Three-Component Photoinitiating Systems for Free Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2010, 48 (19), 4243-4251
- [KABA 11] Kabatc, J., The three-component radical photoinitiating systems comprising thiocarbocyanine dye, n-butyltriphenylborate salt and N-alkoxypyridinium salt or 1,3,5-triazine derivative. *Materials Chemistry and Physics* 2011, 125 (1-2), 118-124
- [KABA 12] Kabatc, J.; Jurek, K., Free radical formation in three-component photoinitiating systems. *Polymer* 2012, 53 (10), 1973-1980
- [KANS 14] Kanskar, M.; Bao, L.; Bai, J.; Chen, Z.; Dahlen, D.; DeVito, M.; Dong, W.; Grimshaw, M.; Haden, J.; Guan, X.; Hemenway, M.; Kennedy, K.; Martinsen, R.; Tibbals, J.; Urbanek, W.; Zhang, S., High Reliability of High Power and High Brightness Diode Lasers. *Proc. of SPIE* 2014, 8965
- [KASH 50] Kasha, M., Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discussions of the Faraday Society* 1950, 9, 14-19
- [KASH 65] Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M., The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* 1965, 11 (3-4), 371-392
- [KENN 08] Kenning, N. S.; Ficek, B. A.; Hoppe, C. C.; Scranton, A. B., Spatial and temporal evolution of the photoinitiation rate for thick polymer systems illuminated by polychromatic light: selection of efficient photoinitiators for LED or mercury lamps. *Polymer International* 2008, 57 (10), 1134-1140

-
- [KLEE 15] Klee, J. E.; Maier, M.; Fik, C. P., Applied Photochemistry in Dental Materials from Beginning to State of the Art. In Dyes and Chromophores in Polymer Science, Lalevée, J.; Fouassier, J. P., Eds. Wiley-VCH, ISTE Ltd: London, New York, 2015 und dort genannte Literatur
- [KOBA 05] Kobayashi, M.; Uchino, K.; Ishizone, T., Synthesis of well-defined polymers end-functionalized with crosslinkable aziridine groups by living anionic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2005, 43 (18), 4126-4135
- [KÖHL 11] Köhler, B.; Ahnepohl, F.; Rotter, K.; Biesenbach, J., New approach for high-power diode laser modules with homogenized intensity distribution. *Proc. SPIE* 2011, 7918, 79180U-79180U-13
- [KORT 08] Kortaberria, G.; Arruti, P.; Jimeno, A.; Mondragon, I.; Sangermano, M., Local dynamics in epoxy coatings containing iron oxide nanoparticles by dielectric relaxation spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 109 (5), 3224-3229
- [KOSH 00] Koshtariya, D. E.; Dolidze, T. D.; Neubrand, A.; van Eldik, R., Ionic and Hydrogen Bonding Dynamics Coupled to Optical and Thermal Electron Transfer - Temperature, Pressure and Viscosity Effects. *Journal of Molecular Liquids* 2000, 89 (1-3), 127-146
- [KRAF 13] Kraft, M.; Bender, S., Temporäre, UV-härtende Korrosionsschutzlacke zur Anwendung auf Ölbohrrohren. Abschlussbericht über ein gemeinschaftliches Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 30361 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt 2013
- [KRIC 87] Kricheldorf, H. R., Polymerisation von heterocyclischen Monomeren unter Ringöffnung. In Houben Weyl: Methods of Organic Chemistry, 4 ed.; Büchel, K. H.; Falbe, J.; Hagemann, H.; Hanack, M.; Klamann, D.; Kreher, R.; Kropf, H.; Regitz, M.; Schaumann, E., Eds. Thieme Verlag: Stuttgart, 1987; Vol. E20
- [KUBE 31] Kubelka, P.; Munk, F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik* 1931, 12, 593-601
- [KUNI 14a] Kunita, K.; Oohashi, H.; Ooshima, Y., Novel Trialkoxy-Substituted Onium Salts as Highly Sensitive and Stable Photoinitiators Reactive to IR Laser. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2014, 27 (6), 695-702
- [KUNI 14b] Kunita, K., Highly Sensitive alpha-Acyloxymethacrylate Cross-linking Agents with High Curability in the Presence of Atmospheric Oxygen. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2014, 27 (6), 677-684
- [KUSS 16] Kuss-Petermann, M.; Wenger, O. S., Increasing Electron-Transfer Rates with Increasing Donor-Acceptor Distance. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016, 55 (2), 815-9

-
- [LALE 06] Lalevée, J.; Allonas, X.; Safi, J.; Fouassier, J. P., Role of the Medium on the Reactivity of Cleavable Photoinitiators in Photopolymerization Reactions. *Macromolecules* 2006, 39 (5), 1872-1879
- [LALE 15] Lalevée, J.; Fouassier, J. P., Trends in Dye Photosensitized Radical Polymerization Reactions. In *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J. P., Eds. Wiley-VCH, ISTE Ltd: London, New York, 2015
- [LEDW 78] Ledwith, A.; Yagci, Y., Cation formation by free radicals. *Polymer* 1978, 19 (10), 1219
- [LEE 06] Lee, B.-H.; Choi, J.-H.; Kim, H.-J., Coating Performance and Characteristics for UV-Curable Aliphatic Urethane Acrylate Coatings Containing Norrish Type I Photoinitiators. *JCT Research* 2006, 3 (3), 221-229
- [LEE 14] Lee, J.-W.; Son, J.; Yoo, K.-M.; Lo, Y. M.; Moon, B., Characterization of the antioxidant activity of gold@platinum nanoparticles. *RSC Advances* 2014, 4 (38), 19824-19830
- [LEWI 74] Lewis, F. D.; Lauterbach, R. T.; H.-G., H.; Hartmann, W.; Rudolph, H., Photochemical alpha cleavage of Benzoin Derivatives - Polar Transition States for Free-Radical Formation. *Journal of the American Chemical Society* 1974, 97 (6), 1519-1525
- [LI 09] Li, J. H.; Hong, R. Y.; Li, M. Y.; Li, H. Z.; Zheng, Y.; Ding, J., Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2009, 64 (4), 504-509
- [LIGO 14] Ligon, C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R., Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chemical Reviews* 2014, 114 (1), 557-589
- [LIU 98] Liu, W. M., Beurteilung der Wirkungseffizienz von Korrosionsschutzpigmenten in Beschichtungen. *Materials and Corrosion* 1998, 49 (8), 576-584
- [MACK 05] Mackwood, A. P.; Crafer, R. C., Thermal modelling of laser welding and related processes: a literature review. *Optics & Laser Technology* 2005, 37 (2), 99-115
- [MAED 11] Maeda, Y.; Otsuki, R.; Shigeno, K. Near-infrared-ray absorbing Material containing compound and cyanine compound. US 2011/0224334 A1, 2011
- [MARC 56] Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer I. *The Journal of Chemical Physics* 1956, 24 (5), 966-978
- [MARC 57a] Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics* 1957, 26 (4), 867-871

-
- [MARC 57b] Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation - Reduction Reactions Involving Electron Transfer. III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions. *The Journal of Chemical Physics* 1957, 26 (4), 872
- [MARC 60] Marcus, R. A., Exchange reactions and electron transfer reactions including isotopic exchange. Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. Part 4.—A statistical-mechanical basis for treating contributions from solvent, ligands, and inert salt. *Transactions of the Faraday Society* 1960, 29, 21
- [MARC 63] Marcus, R. A., On The Theory Of Oxidation--Reduction Reactions Involving Electron Transfer. V. Comparison And Properties Of Electrochemical And Chemical Rate Constants. *The Journal of Physical Chemistry* 1963, 67 (4), 853
- [MARC 64] Marcus, R. A., On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *The Journal of Chemical Physics* 1964, 43 (2), 679
- [MARC 93] Marcus, R. A., Elektronentransferreaktionen in der Chemie - Theorie und Experiment (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* 1993, 105 (8), 1161-1172
- [MARU 99] Maruyama, T.; Kusumoto, N.; Mitake, H.; Seko, K., Study on photocationic polymerization of alkoxysilanes. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1999, 12 (1), 153-158
- [MAUG 06] Mauguère-Guyonnet, F.; Burget, D.; Fouassier, J. P., Photopolymerization of wood coatings under visible lights. *Progress in Organic Coatings* 2006, 57 (1), 23–32
- [MAUG 07] Mauguère-Guyonnet, F.; Burget, D.; Fouassier, J. P., On the inhibiting effect of phenolic compounds in the photopolymerization of acrylates under high-intensity and polychromatic UV/visible lights. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 103 (5), 3285–3298
- [MAUR 12] Maurin, V.; Croutxé-Barghorn, C.; Allonas, X., Photopolymerization process of UV powders. Characterization of coating properties. *Progress in Organic Coatings* 2012, 73 (2-3), 250–256
- [MCRA 58] McRae, E. G.; Kasha, M., Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *The Journal of Chemical Physics* 1958, 28 (4), 721-722
- [MENC 09] Menczel, J. D.; Judarits, L.; Prime, R. B.; Bair, H. E.; Reading, M.; Swier, S., Differential Scanning Calorimetry (DSC). In *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Menczel, J. D.; Prime, R. B., Eds. John Wiley and Sons: New Jersey, 2009; S. 7-217
- [MIE 08] Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* 1908, 330 (3), 377-445

-
- [MIJS 77] Mijs, W. J.; Dusseau, C. H. V.; Sinnige, H. J. M. Triazine derivatives and their use as radical initiators in polymerization. DE2656183A1, 1977
- [MILL 84] Miller, J. R.; Calcaterra, L. T.; Closs, G. L., Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates. *Journal of the American Chemical Society* 1984, 106 (10), 3047-3049
- [MIRA 13] Mirabedini, S. M.; Kiamanesh, A., The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating. *Progress in Organic Coatings* 2013, 76 (11), 1625-1632
- [MIRS 10] Mirschel, G.; Heymann, K.; Scherzer, T., Simultaneous In-Line Monitoring of the Conversion and the Coating Thickness in UV-Cured Acrylate Coatings by Near-Infrared Reflection Spectroscopy. *Analytical Chemistry* 2010, 82 (19), 8088–8094
- [MISC 07] Mischke, P., Filmbildung. Vincentz Verlag: Hannover, 2007, S. 46-93
- [MOAD 06] Moad, G.; Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier: Oxford, 2006, S.1-11
- [MOEN 05] Moens, L.; Knoops, N.; Maetens, D. Radiation curable low gloss powder coating compositions. WO2005108514, 2005
- [MONR 93] Monroe, B. M.; Weed, G. C., Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. *Chemical Reviews* 1993, 93 (1)
- [MOSZ 10] Moszner, N.; Liska, R., Photoinitiators for direct adhesive restorative materials. In *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, Fouassier, J. P.; Allonas, X., Eds. Research Signpost: Kerala (india), 2010; S. 91-112
- [MOSZ 12] Moszner, N.; Hirt, T., New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel–dentin adhesives and restorative composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2012, 50 (21), 4369-4402
- [MUNI 81] Munir, A.; Goethals, E. J., Reactions of Cationic Living Poly(tert-butyl)aziridine. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1981, 19 (8), 1985-1994
- [MUST 11] Mustroph, H.; Ernst, S., Das Franck-Condon-Prinzip. *Chemie in unserer Zeit* 2011, 45 (4), 256-269
- [MUTH 00] Muthiah, J.; Daly, A. T.; Haley, R. P.; Kozlowski, J. J. Dual Thermal and Ultraviolet Curable Powder Coatings. US006017640, 2000
- [NAKA 01] Nakamura, I.; Sorori, T. Negative image-recording material and method of image formation. EP 1 176 007 B1, 2001
- [NARA 11] Narayanan, K. B.; Sakthivel, N., Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents. *Adv Colloid Interface Sci* 2011, 169 (2), 59-79

-
- [NECK 83] Neckers, D. C. Peresters and use thereof. US 4 416 826, 1983
- [NECK 93] Neckers, D. C. Photosensitive Compositions containing Benzospiropyrans and uses thereof. US5230986, 1993
- [NECK 95a] Neckers, D. C. Cationic Polymerization. WO 95/14716, 1995
- [NECK 95b] Neckers, D. C.; J., S. Photooxidizable Initiator Composition and Photosensitive Materials Containing the Same. US539862, 1995
- [NEUK 11] Neukum, J., Diodenlaserbarren in der Druckindustrie. *Laser Technik Journal* 2011, 8 (4), 22–23
- [NG 99] Ng, C. B.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W., Synthesis and mechanical Properties of TiO₂-Epoxy Nanocomposites. *Nanostructured Materials* 1999, 12 (1-4), 507-510
- [NICH 06] Nichols, W. T.; Sasaki, T.; Koshizaki, N., Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms. *Journal of Applied Physics* 2006, 100 (11), 114911
- [NJOK 07] Njoki, P. N.; Lim, I. S.; Mott, D.; Park, H.-Y.; Khan, B.; Mishra, S.; Sujakumar, R.; Luo, J.; Zhong, C.-J., Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties of Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry: Part C* 2007, 111 (40), 14664-14669
- [NORR 37] Norrish, R. G. W., On the principle of primary recombination in relation to the velocity of thermal reactions in solution. *Transactions of the Faraday Society* 1937, 33, 1521-1528
- [NUYK 13] Nuyken, O.; Pask, S., Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review. *Polymers* 2013, 5 (2), 361-403
- [OBRI 06] O'Brien, A. K.; Bowman, C. N., Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules* 2006, 39 (7), 2501-2506
- [OGLE 51] Ogle, K. N., On the Resolving Power of the Human Eye. *Journal of the Optical Society of America* 1951, 41 (8), 517-520
- [OETE 77] van Oeteren, K. A., Korrosionsschutzpigmente und Hilfsstoffe für Anstrichmittel. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 1977, 79 (10), 407-414
- [ORCH 62] Orchard, S. E., On Surface Levelling in Viscous Liquids and Gels. *Applied Scientific Research Section A* 1962, 11, 451-464
- [PACZ 01] Paczkowski, J.; Neckers, D. C., Photoinduced Electron Transfer Initiating Systems for Free-radical Polymerization. In *Electron Transfer in Chemistry*, Balzani, V., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2001; S. 516-585
- [PENC 07] Penczek, S.; Cypryk, M.; Duda, A.; Kubisa, P.; Slomkowski, S., Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science* 2007, 32 (2), 247-282
- [PHIL 84] Phillips, R., Photopolymerization. *Journal of Photochemistry* 1984, 25 (1), 79-82

- [PITZ 07] Pitz, H. Print product e.g. paper sheet, production method for use in e.g. paper sheet processing rotary printing press, involves retreating printing substrate after printing and drying, and polishing immediately after drying. 2007
- [PODS 09] Podsiadły, R., 12H-Quinoxalino[2,3-b][1,4]benzothiazine derivatives as novel visible photosensitizers in cationic photopolymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2009, 208 (2-3), 147-153
- [POHL 97] Pohlers, G.; Scaiano, J. C.; Sinta, R., A Novel Photometric Method for the Determination of Photoacid Generation Efficiencies Using Benzothiazole and Xanthene Dyes as Acid Sensors. *Chemistry of Materials* 1997, 9 (12), 3222-3230
- [RAMA 13] Ramamurthy, C. H.; Padma, M.; samadanam, I. D.; Mareeswaran, R.; Suyavaran, A.; Kumar, M. S.; Premkumar, K.; Thirunavukkarasu, C., The extra cellular synthesis of gold and silver nanoparticles and their free radical scavenging and antibacterial properties. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* 2013, 102, 808-15
- [RAME 56] Ramette, R. W.; Sandell, E. B., Rhodamine B Equilibria. *Journal of the American Chemical Society* 1956, 78 (19), 4872
- [RAME 58] Ramette, R. W.; Blackburn, T. R., Specific Effects of Cations on Rhodamine B Equilibria. *The Journal of Physical Chemistry* 1958, 62 (12), 1601-1603
- [RAZZ 16] Razzaq, H.; Saira, F.; Yaqub, A.; Qureshi, R.; Mumtaz, M.; Saleemi, S., Interaction of gold nanoparticles with free radicals and their role in enhancing the scavenging activity of ascorbic acid. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* 2016, 161, 266-72
- [REHM 69] Rehm, D.; Weller, A., Kinetik und Mechanismus der Elektronenübertragung bei der Fluoreszenzlöschung in Acetonitril. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 1969, 73, 834-839
- [REHM 70] Rehm, D.; Weller, A., Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. *Isr. J. Chem* 1970, 8 (2), 259-271
- [RENF 48] Renfrew, M. M. Photopolymerization. US 2448828 1948.
- [REIC 94] Reichardt, C., Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* 1994, 94 (8), 2319-2358
- [REIC 10] Reichardt, C.; Welton, T.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim; 2010
- [RHEI 93] Rheinberger, V.; Salz, U.; Burtscher, P. Dentalmaterialien. EP 0576112 B1, 1993
- [ROSS 06] Ross, J. A.; Ross, B. P.; Cosgrove, K. L.; Rubinsztein-Dunlop, H.; McGeary, R. P., Rhodamine B Pentyl Ester and its Methyl, Ethyl, Propyl and Butyl Homologues. *Molbank* 2006, M1515

-
- [ROTH 13] Roth-Fölsch, A.; Henze, J., Effizient härten - Damit die Oberfläche lange attraktiv bleibt. *Farbe und Lack* 2013, 119 (2), 16-19
- [RURA 11] Rurack, K.; Spieles, M., Fluorescence Quantum Yields of a Series of Red and Near-Infrared Dyes Emitting at 600-1000nm. *Analytical Chemistry* 2011, 83, 1232-1242
- [SAMA 10] Samanta, A.; Vendrell, M.; Das, R.; Chang, Y. T., Development of photostable near-infrared cyanine dyes. *Chemical communications* 2010, 46 (39), 7406-8
- [SANG 05] Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Lengvinaite, S.; Simokaitiene, J.; Grazulevicius, J. V., Carbazole derivatives as photosensitizers in cationic photopolymerization of clear and pigmented coatings. *European Polymer Journal* 2005, 41 (3), 475-480
- [SANG 08] Sangermano, M.; Lak, N.; Malucelli, G.; Samakande, A.; Sanderson, R. D., UV-curing and characterization of polymer-clay nanocoatings by dispersion of acrylate-functionalized organoclays. *Progress in Organic Coatings* 2008, 61 (1), 89-94
- [SANG 14] Sangermano, M.; Razza, N.; Crivello, J. V., Cationic UV-Curing: Technology and Applications. *Macromolecular Materials and Engineering* 2014, 299 (7), 775-793
- [SCHL 14] Schlörholz, M. NIR vernetzbare Druckfarbe. DE201310009135, 2014
- [SCHM 16a] Brömme, T.; Schmitz, C.; Moszner, N.; Burtscher, P.; Strehmel, N.; Strehmel, B., Photochemical Oxidation of NIR Photosensitizers in the Presence of Radical Initiators and Their Prospective Use in Dental Applications. *ChemistrySelect* 2016, 1 (3), 524-532
- [SCHM 16b] Schmitz, C.; Halbhuber, A.; Keil, D.; Strehmel, B., NIR-Sensitized Photoinitiated Radical Polymerization and Proton Generation with Cyanines and LED Arrays. *Progress in Organic Coatings* 2016; 100, 32-46
- [SCHM 16c] Brömme, T.; Schmitz, C.; Oprych, D.; Wenda, A.; Strehmel, V.; Grabolle, M.; Resch-Genger, U.; Ernst, S.; Reiner, K.; Keil, D.; Lüs, P.; Baumann, H.; Strehmel, B., Digital Imaging of Lithographic Materials by Radical Photopolymerization and Photonic Baking with NIR Diode Lasers. *Chemical Engineering & Technology* 2016, 39 (1), 13-25
- [SCHM 16d] Schmitz, C.; Strehmel, B., Photoinitiated Crosslinking of VOC-Free Coatings Applying NIR Lasers with Line-Shaped Focus; *ChemPhotoChem*; begutachtet und akzeptiert
- [SCHM 16e] Schmitz, C.; Gökce, B.; Jakobi, J.; Barcikowski, S.; Integration of Gold Nanoparticles into NIR-Radiation Curable Powder Resin; *Chemistry Select*; begutachtet und akzeptiert
- [SCHU 55] Schulz, G. V.; Herici, G., Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1955, 18 (1), 437-454

-
- [SCHU 90] Schuster, G. B., Photochemistry of Organoborates: Intra-Ion Pair Electron Transfer of Cyanines. *Pure and Applied Chemistry* 1990, 62 (8), 1565-1572.
- [SCHU 08] Schumacher, U.; Feist, T.; Lehmann, D., *Das Lernbuch der Lackiertechnologie*. Vincentz: Hannover, 2008
- [SHUK 04] Shukla, V.; Bajpai, M.; Singh, D. K.; Singh, M.; Shukla, R., Review of basic chemistry of UV-curing technology. *Pigment & Resin Technology* 2004, 33 (5), 272–279
- [SCHW 07] Schwalm, R., *UV Coatings. Basics, Recents Developments and New Applications*. Elsevier: Oxford, 2007; S. 195-251
- [SELV 01] Selvaraju, C.; Sivakumar, A.; Ramamurthy, P., Excited state reactions of acridinedione dyes with onium salts: mechanistic details. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001, 138 (3), 213-226
- [SIMP 09] Simpson, C.; Baumann, H.; Strehmel, B. Negative working thermally sensitive compositions for production of lithographic plates. WO2009109579 A1, 2009
- [SIMP 11] Simpson, C.; Baumann, H.; Strehmel, B. Sensitizer-Initiator Combination for negative-working thermal-sensitive compositions usable for lithographic plates. US 2011/0003123, 2011
- [SIMO 10] Simone, G., An experimental investigation on the laser cure of thermosetting powder: An empirical model for the local coating. *Progress in Organic Coatings* 2010, 68 (4), 340–346
- [SPER 06a] Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 4 ed.; Wiley-VCH: New Jersey, 2006; S. 427-434
- [SPER 06b] Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 4 ed.; Wiley-VCH: New Jersey, 2006; S. 472-473
- [SPER 06c] Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 4 ed.; Wiley-VCH: New Jersey, 2006; S. 446-448
- [STAN 08] Stansbury, J. W.; Bowman, C. N.; Newman, S. M., Shining a light on dental composite restoratives. *Physics Today* 2008, 61 (4), 82-83
- [STEP 12] Stepuk, A.; Mohn, D.; Grass, R. N.; Zehnder, M.; Krämer, K. W.; Pellé, F.; Ferrier, A.; Stark, W. J., Use of NIR light and upconversion phosphors in light-curable polymers. *Dental Materials* 2012, 28 (3), 304-311
- [STOK 52] Stokes, G. G., On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London* 1852, 142, 463-562
- [STOY 96a] Stoye, D.; Freitag, W.; Lackharze: *Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996, S. 93-97
- [STOY 96b] Stoye, D.; Freitag, W.; Lackharze: *Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996, S. 276-277
- [STOY 96c] Stoye, D.; Freitag, W.; Lackharze: *Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996, S. 33-44

- [STRE 07] Strehmel, B.; Strehmel, V., Two-photon physical organic, and polymer chemistry: theory, techniques, chromophore design, and applications. In *Advances in Photochemistry*, Neckers, D. C.; Jenks, W. S.; Wolff, T., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: 2007; Vol. 29, S. 111-354
- [STRE 10] Strehmel, B.; Baumann, H.; Lummel, D. Negative-Working Imageable Elements. WO 2010/093413 A1, 2010
- [STRE 14] Strehmel, B.; Ernst, S.; Reiner, K.; Keil, D.; Lindauer, H.; Baumann, H., Application of NIR-Photopolymers in the Graphic Industry: From Physical Chemistry to Lithographic Applications. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 2014, 228 (2-3), 129-153
- [STRE 15a] Strehmel, B.; Schmitz, C.; Brömme, T.; Beitrag zur Aktuellen Wochenschau 2015 - Chemie und Licht, Woche 33; Lichtquellen für die Lackchemie: von der klassischen UV-Lampe bis in das nahe Infrarot (NIR); <http://www.aktuelle-wochenschau.de/main-navi/archiv/chemie-und-licht-2015/kw33-lichtquellen-fuer-die-lackchemie-von-der-klassischen-uv-lampe-bis-in-das-nahe-infrarot-nir.html> (Stand: 01.09.2016)
- [STRE 15b] Strehmel, B.; Brömme, T.; Schmitz, C.; Reiner, K.; Ernst, S.; Keil, D.; NIR-Dyes for Photopolymers and Laser Drying in the Graphic Industry, In *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J. P., Eds. Wiley-VCH, ISTE Ltd: London, New York, 2015; S. 213-250
- [STRE 16] Streubel, R.; Barcikowski, S.; Gökce, B., Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids. *Opt. Lett.* 2016, 41 (7), 1486-1489
- [STUD 03] Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R., Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I. *Progress in Organic Coatings* 2003, 48 (1), 92-100
- [STUR 93] Sturmer, D. M., Cyanine Dyes. In *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed.; Wiley VCH: New York, 1993; Vol. 7, S. 782-809
- [SUND 91] Sundell, P. E.; Jönsson, S.; Hult, A., Thermally induced Cationic Polymerization of Divinyl Ethers Using Iodonium and Sulfonium salts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1991, 29 (11), 1535-1543
- [SYLV 04] Sylvestre, J.-P.; Poulin, S.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H. T., Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108 (43), 16864-16869
- [TIMP 87] Timpe, H. J.; Strehmel, B.; Roch, F. H.; Fritzsche, K., Lichtinduzierte Polymer- und Polymerisationsreaktion - Kinetische Studie der radikalinitiierten Photopolymerisation von Butandiol-1,4-dimethacrylat in Polyvinylpyrrolidon. *Acta Polymerica* 1987, 38 (4), 238-244
- [TIMP 88] Timpe, H. J.; Baumann, H., Photopolymere. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1988

-
- [TIMP 89] Timpe, H. J.; Schikowsky, V., Untersuchungen zur Photolyse von Diaryliodoniumsalzen. *Journal für Praktische Chemie* 1989, 331 (3), 447-460
- [TIMP 91] Timpe, H. J.; Strehmel, B., Lichtinduzierte Polymer- und Polymerisationsreaktionen - Zur Kinetik der radikalischen Photopolymerisation mehrfunktioneller Acrylate in polymeren Bindemitteln. *Makromolekulare Chemie* 1991, 192 (4), 779-791
- [TOBA 99] Toba, Y.; Saito, M.; Usui, Y., Cationic Photopolymerization of Epoxides by Direct and Sensitized Photolysis of Onium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate Initiators. *Macromolecules* 1999, 32 (10), 3209-3215
- [TRYS 79] Tryson, G. R.; Schultz, A. R., A Calorimetric Study of Acrylated Photopolymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1979, 17 (12), 2059-2075
- [TURR 09a] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C., *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. University Science Books: Sausalito, 2009; S. 420-422
- [TURR 09b] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C., *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. University Science Books: Sausalito, 2009; S. 438-441
- [ULRI 90] Ulrich, S.; Timpe, H. J.; Pfeifer, D., Photo-CIDNP-Untersuchungen zum reversiblen Elektronentransfer zwischen 1,4-Dihydropyridinen und Oniumsalzen. *Journal für Praktische Chemie* 1990, 332 (4), 563-568
- [URAN 97] Urano, T.; Nagasaka, H.; Shimizu, M.; Yamaoka, T., Photopolymerization System Thermally Accelerated by a Laser Diode. *Journal of Imaging Science and Technology* 1997, 41 (4), 407-412
- [URAN 98] Urano, T.; Hino, E.; Ito, H.; Shimizu, M.; Yamaoka, T., Study of radical generated from coumarin dye-sensitized photoinitiator systems in high-speed photopolymer coating layers using laser flash photolysis. *Polymers for Advanced Technologies* 1998, 9 (12), 825-830
- [VALI 10] Valis, J.; Jasurek, B. In *UV curing inks in printing industry*, Research Signpost: 2010; S. 133-146
- [VÖLZ 01] Völz, H. G., *Industrielle Farbprüfung: Grundlagen und Methoden*. 2 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001
- [WEAV 90] Weaver, M. J., Dynamical Solvent Effects on Activated Electron-Transfer Reactions - Principles, Pitfalls and Progress. *Chemical Reviews* 1992, 92 (3), 463-480 mit den Referenzen in 18 (a) Barbara, P. F.; Jarzeba, W. *Adv. Photochem.* 1990, 15, 1. (b) Bagchi, B.; Fleming, G. R. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 9. (c) Simon, J. D. *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 2243

-
- [WEGL 87] Wegler, R.; Herlinger, H., Polyadditions- und Polykondensationsprodukte von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen. In Houben Weyl: Methods of Organic Chemistry, 4 ed.; Büchel, K. H.; Falbe, J.; Hagemann, H.; Hanack, M.; Klamann, D.; Kreher, R.; Kropf, H.; Regitz, M.; Schaumann, E., Eds. Thieme Verlag: Stuttgart, 1987; Vol. 14/2
- [WENN 02] Wenning, A., Tailor-made UV-curable Powder Clear Coatings for Metal Applications. *Macromolecular Symposia* 2002, 187 (1), 597–603
- [WEST 65] West, W.; Pearce, S., The Dimeric State Of Cyanine Dyes. *The Journal of Physical Chemistry* 1965, 69 (6), 1894-1903
- [WETZ 03] Wetzel, B.; Hauptert, F.; Zhang, M. Q., Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Science and Technology* 2003, 63 (14), 2055-2067
- [WÖHR 98a] Wöhrle, D.; Tausch, M. W., Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Wiley-VCH: Weinheim, 1998; S.1-5
- [WÖHR 98b] Wöhrle, D.; Tausch, M. W., Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Wiley-VCH: Weinheim, 1998; S.76-81
- [WÖHR 98c] Wöhrle, D.; Tausch, M. W., Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Wiley-VCH: Weinheim, 1998; S.71-73
- [WÖHR 98d] Wöhrle, D.; Tausch, M. W., Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Wiley-VCH: Weinheim, 1998; S.42-46
- [WOOD 06] Wood, G. L.; Homburg, O.; Hauschild, D.; Kubacki, F.; Lissotschenko, V.; Dubinskii, M. A., Efficient beam shaping for high-power laser applications. *Proc. of SPIE* 2006, 6216, 621608-1-621608-8
- [WU 16] Wu, S.; Butt, H.-J., Near-Infrared-Sensitive Materials Based on Upconverting Nanoparticles. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 2016, 28 (6), 1208-1226
- [YAGC 10] Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J., Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* 2010, 43 (15), 6245-6260
- [YANG 13] Yang, J.; Shi, S.; Xu, F.; Nie, J., Synthesis and photopolymerization kinetics of benzophenone sesamol one-component photoinitiator. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013, 12 (2), 323-329
- [XIAO 13a] Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Variations on the Benzophenone Skeleton: Novel High Performance Blue Light Sensitive Photoinitiating Systems. *Macromolecules* 2013, 46 (19), 7661-7667
- [XIAO 13b] Xiao, P.; Dumur, F.; Thirion, D.; Fagour, S.; Vacher, A.; Sallenave, X.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Gigmes, D.; Lalevée, J., Multicolor Photoinitiators for Radical and Cationic Polymerization: Monofunctional vs Polyfunctional Thiophene Derivatives. *Macromolecules* 2013, 46, 6786-6793

-
- [XIE 02] Xie, F.; Liu, Z.; Wei, D., Curing Kinetics and Properties of Acrylic Resin Cured with Aziridine Crosslinker. *Chinese Journal of Polymer Science* 2002, 20 (1), 65-70
- [ZENG 12a] Zeng, H.; Yang, S.; Cai, W., Synthesis of metal compound nanoparticles by laser ablation in liquid. In *Nanomaterials*, Singh, S. C.; Zeng, H. B.; Guo, C.; Cai, W. P., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2012; S. 439-456
- [ZENG 12b] Zeng, H.; Du, X.-W.; Singh, S. C.; Kulinich, S. A.; Yang, S.; He, J.; Cai, W., Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. *Advanced Functional Materials* 2012, 22 (7), 1333-1353
- [ZHAN 99] Zhang, W.; Feng, K.; Wu, X.; Martin, D.; Neckers, D. C., Photochemical Properties of 4-Benzoylbenzylammonium Borates. *The Journal of Organic Chemistry* 1999, 64 (2), 458-463
- [ZHAN 01] Zhang, S.; Li, B.; Tang, L.; Wang, X.; Liu, D.; Zhou, Q., Studies on the near infrared laser induced photopolymerization employing a cyanine dye-borate complex as the photoinitiator. *Polymer* 2001, 42 (18), 7575-7582
- [ZHAN 15a] Zhang, J.; Sallenave, X.; Bui, T.-T.; Dumur, F.; Xiao, P.; Graff, B.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevee, J., LED-Induced Polymerization (385, 405, and 455 nm) Using Star-Shaped Tris(4-(thiophen-2-yl)phenyl)amine Derivatives as Light-Harvesting Photoinitiators. *Macromol. Chem. Phys.* 2015, 216 (2), 218-227
- [ZHAN 15b] Zhang, D.; Barcikowski, S., Rapid Nanoparticle-Polymer Composites Prototyping by Laser Ablation in Liquids. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Kobayashi, S.; Müllen, K., Eds. Springer-Verlag: Heidelberg, 2015; S. 1-12
- [ZIDK 06] Zidki, T.; Cohen, H.; Meyerstein, D., Reactions of alkyl-radicals with gold and silver nanoparticles in aqueous solutions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 2006, 8 (30), 3552-3556
- [ZUSM 80] Zusman, L. D., Outer-Sphere Electron Transfer in Polar Solvents. *Chemical Physics* 1980, 49 (2), 295-304
- [ZUSM 83] Zusman, L. D., The Theory of Transitions between Electronic States-Application to Radiationless Transitions in Polar Solvents. *Chemical Physics* 1983, 80 (1-2), 29-43

6.2 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1 Darstellung des Potentialverlaufs einer hypothetischen adiabatischen Photoreaktion des Eduktes E über die Zwischenprodukte Z_1^* , Z_2 zum Produkt P im Grundzustand und angeregtem Zustand
- Abbildung 2 Elektronentransferreaktionen des Absorbers im angeregten Zustand (**Sens***) und (links) einem Akzeptor (**A**) oder (rechts) einem Donator (**D**) zur Bildung der Oxidations- (**Sens⁺⁺**, **D^{•+}**) und Reduktionsprodukte (**Sens^{•-}**, **A^{•-}**) [BECK 91b, WÖHR 98c, PACZ 01]; **I** Anregung des Sensibilisators durch Licht, **II** Elektronentransfer zwischen dem **Sens*** und einem Akzeptor oder Donator, **III** Bildung der oxidierten und reduzierten Spezies
- Abbildung 3 Elektronentransferreaktion des **Sens*** mit Diaryliodoniumverbindungen (**Iodonium**) und Triazinderivaten (**Triazin**) als Elektronenakzeptoren zur Bildung initiiierender Radikale
- Abbildung 4 Elektronentransferreaktion des **Sens*** mit Boratanionen zur Bildung initiiierender Radikale
- Abbildung 5 Mechanismus der Elektronentransfers eines drei-Komponenten Initiatorsystems mit Elektronendonator und Elektronenakzeptor [STRE 14]; **I** Lichtanregung; **II** Elektronentransfer von **Sens*** zu **A**; **III** Bildung der Oxidations- und Reduktionsprodukte der beteiligten Spezies; **IV** Elektronentransfer vom HOMO des **D** zum SOMO des **Sens⁺⁺**; **V** Elektronenrücktransfer von **A^{•-}** zu **Sens⁺⁺** durch Schritt **IV** weniger wahrscheinlich; **VI** Rückbildung zum Sens und Bildung des Kationenradikals **D⁺⁺** und des Anionenradikals **A^{•-}**
- Abbildung 6 Darstellung der Schwingungszustände des Grundzustandes und angeregten mit Angabe der jeweiligen Überlappungsintegrale des Überganges der Elektronen vom Schwingungszustand v_0 in die Schwingungszustände v'_0 , v'_1 , v'_2 des angeregten Zustandes; **links**: gleicher Kernabstand des Ruhezustands R_0 ; **rechts**: verschobener Kernabstand im angeregten Zustand [MUST 01]
- Abbildung 7 Strukturformel und Absorptionsspektrum eines Heptamethincyanines (Hersteller FEW Chemicals S0322) in Methanol; (---) Absorptionsbande der Übergänge der von $v_0 \rightarrow v'_0$, $v_0 \rightarrow v'_1$ und $v_0 \rightarrow v'_2$ durch Anpassung des überlagerten Spektrums an eine Gauß'sche Normalverteilung; $\tilde{\nu}$ =Wellenzahl
- Abbildung 8 Jablonski Diagramm zur Darstellung der Desaktivierung des angeregten Zustandes des Sens nach der Elektronenanregung durch Fluoreszenz, Phosphoreszenz, innerer Umwandlung und chemischer Reaktionen aus dem S_1 [JABL 35]; v'_0 repräsentieren die beteiligten Schwingungszustände

- Abbildung 9 Freie Energie ΔG der Reaktanten E und Produkte P und der Umgebung gegen die Reaktionskoordinate nach Marcus mit der freien Enthalpie der Elektronentransferreaktion ΔG_0 , der Aktivierungsenergie ΔG^* und der Reorganisationsenergie λ_0 ; (I) normale Region mit $\lambda_0 > -\Delta G_0$; (II) aktivierungsloser Elektronentransfer mit $\lambda_0 = -\Delta G_0$; (III) invertierte Region mit $\lambda_0 < -\Delta G_0$; nachgezeichnet aus [MARC 93]
- Abbildung 10 Vergleich der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers k_{ET} von der freien Reaktionsenthalpie ΔG_0 aus Modellvorstellung einer diffusionskontrollierter Elektronentransferreaktion mit der Marcus-Theorie in den in Abbildung 9 beschriebenen Regionen I, II und III [TURR 09b]
- Abbildung 11 Schema der Diffusions- und Elektronentransferprozesse zur Bildung der Reaktionsprodukte D^{*+} und $A^{\bullet-}$; k_{Diff} , k_{Diff2} : Diffusionskonstanten; k_{BET} : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Elektronenrücktransfers
- Abbildung 12 Mechanismus der kationischen Polymerisation von Epoxiden mit Kettenwachstumsreaktion über das Carbeniumion [GOET 89]
- Abbildung 13 Mechanismus der kationischen Polymerisation und der Wachstumsreaktion über das Aziridiniumion [MUNI 81]
- Abbildung 14 Modellhafter Viskositätsverlauf während der Verweilzeit im Ofenraum zum Aufheizens des pulverförmigen, festen Präpolymers auf dem Substrat; (I) Schmelzen und temperaturbedingte Verringerung der Viskosität; (II) Beginnende Vernetzungsreaktion ab der Initiierungstemperatur beim Viskositätsminimum η_{min} [SCHU 08]
- Abbildung 15 Schematischer Ablauf des CtP- und Druckprozesses von der Belichtung und Entwicklung des Druckbildes auf der positiv-Druckerplatte und dem anschließenden Auftrag der Druckfarbe [BAUM 15b]
- Abbildung 16 Vernetzungsreaktionen von Resolen durch Katalyse mit Brönstedtsäuren [WEGL 87]
- Abbildung 17 Prozess zur Herstellung von Druckplatten mittels Bestrahlung und Polymerisierung im farbgebenden Bereich aus [STRE 14]
- Abbildung 18 Scanprofile von Laserlichtquellen zur Bestrahlung von 2-dimensionalen Objekten; **links**: x,y-Modulation der punktförmigen Laserlichtquelle; **rechts**: Generierung eines Linienfokus der Laserstrahlung
- Abbildung 19 Schematischer Aufbau der Laserbestrahlung zur Generierung der Nanopartikel als Kolloid mittels Ablation
- Abbildung 20 **links**: Querschnitt des Strahlprofils der LED-790 (Roithner Lasertechnik)) gemessen mit dem USB4000 bei einem Abstand von 2 cm und Anpassung an eine Gaussverteilung, **rechts**: Darstellung der Bestrahlung mit dem divergenten Lichtstrahl der LED-790 bei einem Abstand von 2 cm

- Abbildung 21 **links:** Darstellung des Laserstrahls (LPH-LLKB-LH15,5x0,6-N von LIMO Lissotschenko) im Linienfokus mit einem Upkonverter, **rechts:** relatives Intensitätsprofil des Linienfokus nach Strahlformung mit dem Mikrolinsensystem (nicht maßstabsgetreue Adaption nach Herstellerangabe und [FORB 08, WOOD 06])
- Abbildung 22 IR-Banden mit Korrektur der Basislinien zur Auswertung des Umsatzes der Photopolymerisation am Beispiel des Peaks der C=C-Schwingungsbande der Doppelbindung des Monomeren **TPGDA**
- Abbildung 23 Modellhafte Darstellung der Messung des Wärmeflusses $\Delta Q/\Delta t$ und der exothermen Wärmemenge ΔQ_{exo} der Photopolymerisation bei der Photo-DSC Messung in Abhängigkeit der Zeit t
- Abbildung 24 Messaufbau der DMA-Messung zur bestimmung der Veränderung des Speicher-, Verlust und komplexen Elastizitätsmodul der Monomer während der Photopolymerisation auf dem Textilsubstrat
- Abbildung 25 Stromdichte-Potentialkurven aus cyclovoltammetrischen Messung zur Bestimmung des Halbestufenpotentials $E_{1/2}$ aus dem E_{Hin} und $E_{\text{Rück}}$; ausgewähltes Beispiel des **S17** (10^{-3} M) in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (10^{-1} M)
- Abbildung 26 Strukturformeln der eingesetzten Acrylatmonomere und des Methacrylatpräpolymers zur radikalischen Polymerisation
- Abbildung 27 Strukturformeln von Reichardts Farbstoff und Lage des HOMO und LUMO zur Veranschaulichung des solvatochromen Effektes
- Abbildung 28 Reaktionsweg zur Synthese der Aziridinmonomer aus Ethylenimin und Propylenimin
- Abbildung 29 Strukturformeln der eingesetzten Aziridinmonomere
- Abbildung 30 Strukturformeln von Epikote 828 und Hydroxymethyl-methyloxetan
- Abbildung 31 Strukturformeln der verwendeten Initiatoren
- Abbildung 32 Strukturformeln der verwendeten thermischen Initiatoren
- Abbildung 33 Strukturformel des Kupferphthalocyaninpigments Heliogenblau D6900
- Abbildung 34 Chemische Strukturen der eingesetzten Absorber **S1** bis **S22** (siehe auch Tabelle 6)
- Abbildung 35 Darstellung der isomeren Grenzzustände der (Thio-)Barbituratypen der Cyaninverbindungen am Beispiel von **S1**

- Abbildung 36 Normierte Absorptionsspektren der Absorber bei einer Massekonzentration von 0,5 g/L^a in **TMPTA**; a) Heptacyaninverbindung mit Barbiturat- bzw. Thiobarbituratgruppe in meso-Position; b) Heptacyaninverbindung mit Phenyltetrazolthioethergruppe in meso-Position; c) Heptacyaninverbindung mit Phenylthioethergruppe (**S11**, **S12**) und Imidazolgruppe (**S14**) in meso-Position; d) Absorber mit Absorptionsmaximum > 900nm; e) Squaraine; ^abei **S6**, **S13**, **S15**, **S17**, **S18**, **S21** und **S22** Löslichkeitsgrenze als Massekonzentration gewählt
- Abbildung 37 Vergleich der normierten Absorptionsspektren der NIR Absorber **S15**, **S16** (rechts) und **S7** (links) in Methanol und **TMPTA**
- Abbildung 38 Löslichkeit der Absorber in **TMPTA** nach Homogenisierung der Probe über eine Dauer von 30 Minuten im Ultraschallbad
- Abbildung 39 Absorptionsspektren von **S1** und **S5** und dessen Photoprodukte bei photoinduziertem Zerfall mit **tBPI-NTf₂** und NIR-Bestrahlung (LED-790; I=100 mW·cm⁻²), links: zeitabhängige Änderung der Absorptionsbanden des **S1** bei Bestrahlung
- Abbildung 40 Mechanismus des Ausbleichens der Cyanine **S1** und **S2** und chemische Strukturen der Hauptzerfallsprodukte; weitere Zerfallsprodukte sind im Anhang Tabelle A1 und A2 dargestellt [SCHM 16a]
- Abbildung 41 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Ausbleichens k_{Bleichen} in Abhängigkeit der Konzentrationen des Sensibilisator **S5** und des Initiators **tBPI-PF₆** bei Bestrahlung mit der LED-790 (I=100 mW·cm⁻²)
- Abbildung 42 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Ausbleichens k_{Bleichen} von **S5** in Abhängigkeit des Initiators bei einer Massekonzentration von 0,3 g/L mit Bestrahlung der LED-790 (I=100 mW·cm⁻²)
- Abbildung 43 Umsatz und Reaktivität der Photopolymerisation der Monomere mit den NIR Initiatorsystem bei Variation der Sensibilisatoren (0,06 Gew%) mit **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); links: $\Delta Q/\Delta t_{\text{max}}$ mittels Photo-DSC Messungen (I=40 mW·cm⁻²); rechts: Umsatz der Acrylatgruppen mittels FTIR (t=10 min; I=100 mW·cm⁻²) unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schichtdicke von 50 µm
- Abbildung 44 Bestimmung des Umsatzes von Acrylatgruppen mittels FTIR Messungen von **TMPTA** Filmen nach Photopolymerisation mit NIR-Initiatorsystem (**Sens** 0,06 Gew% / **In** 2,0 Gew%) nach LED-Bestrahlung (LED-790; t=10min; I=100 mW·cm⁻²; d=100µm) unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schichtdicke von 50 µm
- Abbildung 45 Photo-DSC Messungen bei Variation der Sensibilisatoren (**Sens** 0,06 Gew%) mit **IS-BPh₄** (2,0 Gew%) zur Photopolymerisation von **TMPTA** (LED-790; I=40 mW·cm⁻²)

- Abbildung 46 Photo-DSC Messungen bei Variation der Initiatorkonzentration (**S5** 0,06 Gew%) zur Photopolymerisation von **TPGDA** (LED-790; $I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); links: maximaler Wärmefluss $\Delta Q/\Delta t_{\max}$ der Photopolymerisation; rechts: Polymerisationsenthalpie ΔQ_{exo} nach 600s Bestrahlung [SCHM 16b]
- Abbildung 47 Absorptionsspektren des **S5** (0,06 Gew%) in **TMPTA**, bei Anwesenheit der Initiatoren **tBPI-NTf₂** (links) und **Triazin A** (rechts) mit 2,0 Gew% und Absorptionsspektren der Photoprodukte nach Bestrahlung mit der LED-790 ($t=10 \text{ min}$; $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [SCHM 16b]
- Abbildung 48 Charakterisierung der Photopolymerisation der Monomere nach direkter Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) unter Stickstoffatmosphäre einer Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$ bei Variation des Initiators mit dem Sensibilisator **S5** (0,06 Gew%); links: Umsatz der Acrylatgruppen bestimmt mittels FTIR-Messung; rechts: Netzwerkanalysen des Polymerisates mittels Soxhlett Extraktion
- Abbildung 49 Photo-DSC Messungen zur Bestimmung der Reaktivität der Photopolymerisation von **TPGDA** bei Variation der Konzentration von **S5** und **tBPI-NTf₂** (LED-790; $t=10 \text{ min}$; $I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [SCHM 16b]
- Abbildung 50 Photo-DSC Messungen zur Bestimmung der Reaktivität der Photopolymerisation von **TPGDA** bei Variation der **S5**- und **tBPI-NTf₂**-Konzentration (LED-790; $I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
- Abbildung 51 Umsatz des **UDMA-TMHDI** aus FTIR Messungen mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,1 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808 \text{ nm}$) bei Variation der Energiedichte der Laserstrahlung (Leistung P in $W = 135/160/188/213$, Scanngeschwindigkeit $v_{\text{Scan}} = 6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ / Datenpunkt bei $0.15 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ mit 135 W und $3,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
- Abbildung 52 Umsatz des **UDMA-TMHDI** aus FTIR Messungen mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **Triazin A** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808 \text{ nm}$) bei Variation der Leistung der Laserstrahlung P (107 W ; 135 W ; 161 W ; 239 W ; $v=6,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) und der Geschwindigkeit v ($1,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $3,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $6,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $10,0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $P=135 \text{ W}$)
- Abbildung 53 Photopolymerisation des **TMPTA** bei Verwendung der LED-750, LED-790; LED-830 und LED-850 bei Abgleich der Anzahl der absorbierten Photonen durch den Sensibilisator **S5** bei einer Bestrahlungsintensität von $I=15 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; a-d: Überlagerung der normalisierten Emissionsspektren der LEDs mit dem Absorptionsspektrum des **S5** und Überlappungsfunktion; e: Reaktivität und Umsatz des **TMPTA** aus Photo-DSC Messungen mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [SCHM 16b]

- Abbildung 54 Nachweisreaktion der Protonen mit Rhodamin B
- Abbildung 55 Bildung von Protonen nach 10 Minuten Bestrahlung mit 790-LED ($I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Kristallisationsschale ($r=2,5 \text{ cm}$) mit verschiedenen Sensibilisatoren ($0,03\text{g/L}$) und **tBPI-PF₆** ($0,3\text{g/L}$) als Initiator in Aceton ($V=10 \text{ mL}$); ^aSens komplett ausgebleichen; ^bSens nicht komplett ausgebleichen; N_{Kationen} : Zahl der generierten Kationen; N_{Sens} : Zahl des eingesetzten Sensibilisators
- Abbildung 56 Bildung von Kationen nach 10 Minuten Bestrahlung (790-LED; $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Kristallisationsschale ($r=2,5 \text{ cm}$) von **S1** und **S5** bei verschiedenen Konzentrationen mit **tBPI-PF₆** ($0,3\text{g/L}$) als Initiator in Aceton ($V=10 \text{ mL}$). (---) lineare Regression zur Darstellung des proportionalen Zusammenhangs
- Abbildung 57 Zeitabhängige Kationenbildung verschiedener Sensibilisatoren mit **tBPI-PF₆** ($0,3\text{g/L}$) als Initiator in Aceton ($V=10 \text{ mL}$). Abgleich der Absorption der Sensibilisatoren mit der Emission 790-LED ($I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) über Variation der Sensibilisatorkonzentration (**S1**: $4,6\cdot 10^{-5} \text{ M}$; **S2**: $13,8\cdot 10^{-5} \text{ M}$; **S5**: $4,1\cdot 10^{-5} \text{ M}$; **S6**: $4,7\cdot 10^{-5} \text{ M}$). (---) Anpassung der Messwerte nach Gleichung 32; (—) Steigung der Tangente im Anfangsbereich der Reaktion zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kationenbildung
- Abbildung 58 links Zeitabhängige Bildung von Kationen des Initiatorsystems mit **S5** und variierendem Initiator in Aceton (---)Anpassung der Messwerte nach Gleichung 32; (—) Steigung der Tangente im Anfangsbereich der Reaktion zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kationenbildung; ($V=10 \text{ mL}$; \bullet : $c(\text{tBPI-PF}_6)=5,6\cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=4,1\cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacklozenge : $c(\text{tBPI-PF}_6)=5,6\cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=1,4\cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacksquare : $c(\text{tBPI-NTf}_2)=4,5\cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=4,1\cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacktriangle : $c(\text{Triazin A})=7,1\cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{S5})=1,4\cdot 10^{-5} \text{ M}$; 790-LED $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); rechts Variation der Initiatorkonzentration in Aceton ($V=10 \text{ mL}$; $c(\text{S5})=4,1\cdot 10^{-5} \text{ M}$; 790-LED $I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$);
- Abbildung 59 Zeitabhängige Bildung von Kationen des Initiatorsystems **S5** und **tBPI-PF₆** ($5,6\cdot 10^{-4} \text{ M}$) in Aceton ($V=10 \text{ mL}$) bei Variation der Sensibilisatorkonzentration unter Bestrahlung mit der 790-LED ($I=100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). (---)Anpassung der Messwerte nach Gleichung 32; (—) Steigung der Tangente im Anfangsbereich der Reaktion zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Kationenbildung (\blacksquare : $c(\text{S5})=6,8\cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacklozenge : $c(\text{S5})=4,1\cdot 10^{-5} \text{ M}$; \blacktriangle : $c(\text{S5})=1,4\cdot 10^{-5} \text{ M}$)
- Abbildung 60 Photosensibilisierte Reaktion der NIR-Absorber (**Sens**) und Diaryliodoniumverbindung zur Generierung der Kationen, Radikale und weiteren Photoprodukten des Absorbers und Coinitiators und der konkurrierenden Zersetzung des Sens durch Brönsted-Säuren [CRIV 78, CRIV 09, NECK 95a, SCHM 16b, YAGC 10]

- Abbildung 61 Reaktivität aus den Photo-DSC Messungen der Photopolymerisation von **AZ-HDDA**, **AZ-TPGDA**, **tristAZ-TMPTA**, **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) [VOGT 01]
- Abbildung 62 Zunahme des Speichermoduls E' des Zugversuches mit der DMA zur Beurteilung der Photopolymerisation von **AZ-HDDA**, **AZ-TPGDA**, **tristAZ-TMPTA**, **bisAZ-TMPTA** und **monoAZ-TMPTA** mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) [VOGT 01]; E'_{max} : Speichermodul nach 24 Stunden
- Abbildung 63 DSC-Messdaten der thermisch-initiierten Polymerisation der reinen Monomere **HDDA**, **TPGDA**, **TMPTA**, **UDMA-TMHDI** und dem Präpolymerengemisch **UVE3003** 80,0 Gew% zu **P3307** 20,0 Gew%
- Abbildung 64 Initiierungstemperatur der Polymerisation von **TPGDA** durch die Initiatoren und dem NIR Initiatorsystem ($\beta_{\text{S5}} = 0,1 \text{ Gew\%}$ / $\beta_{\text{Initiator}} = 2,0 \text{ Gew\%}$); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)
- Abbildung 65 Initiierungstemperatur der Polymerisation von **TPGDA** durch die Initiatoren und dem NIR Initiatorsystem mit verschiedenen Sensibilisatoren ($\beta_{\text{Sens}} = 0,1 \text{ Gew\%}$ / $\beta_{\text{Initiator}} = 2,0 \text{ Gew\%}$); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)
- Abbildung 66 DSC Messungen zur Bestimmung der Initiierungstemperatur von **TPGDA** mit dem Initiatorsystem **S5** ($\beta = 0,1 \text{ Gew\%}$) und **tBPI-BPh₄** in unterschiedlichen Konzentrationen
- Abbildung 67 Photo-DSC Messung der Pulverlacke mit dem NIR Initiatorsystem (**S5** 0,06 Gew% / **tBPI-NTf₂** 2,0 Gew%) bei Bestrahlung mit LED-790 ($I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) bei verschiedenen Temperaturen (links: **UVE3003** 93,0 Gew% **HDDA** 5,0 Gew%; rechts: **UVE3003** 93,0 Gew% **HDDA** 7,0 Gew%)
- Abbildung 68 Bestimmung der thermischen Eigenschaften des Pulverlacksystems mittels DSC-Messungen (Heizrate $10 \cdot \text{min}^{-1}$) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** / **tBPI-NTf₂**; links: endothermer Peak des Schmelzen des Präpolymergemisches **UVE3003** (95,0 Gew%) / **HDDA** (5,0 Gew%) ohne NIR Initiator; rechts: **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) verschiedenen Initiatorkonzentrationen und ohne NIR Initiator
- Abbildung 69 Reaktivität der Photopolymerisation aus Photo-DSC Messungen des Präpolymergemisches **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit Variation der Konzentration des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** bei LED-Bestrahlung (LED-790; $I=40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$); links: Massekonzentration **S5** 0,06 Gew%; rechts: Massekonzentration **S5** 0,12 Gew%

- Abbildung 70 Reaktivität und Umsatz aus Abbildung 68 der Photopolymerisation aus Photo-DSC Messungen des Präpolymergemisches **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit Variation der Konzentration des Initiatorsystems **S5** / **tBPI-NTf₂** bei LED-Bestrahlung (LED-790; $I=40\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); links: $\Delta Q/\Delta t_{\text{max}}$ der Photopolymerisation rechts: ΔQ_{exo} nach 10 Minuten Bestrahlung
- Abbildung 71 Rheologische Eigenschaften der Pulverlacksysteme aus Viskositätsmessungen bei Platte/Platte Geometrie (Heizrate $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); links: Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität des Pulverlackharzes **UVE3003** mit verschiedenen Comonomeren und thermische Initiierung durch das NIR Initiatorsystem (**S5** 0,06 Gew% / **tBPI-NTf₂** 2,0 Gew%); rechts: Speicher- und Verlustanteile des Schubmoduls und die Phasenverschiebung δ abhängig von der Temperatur vom Pulverlackharzgemisch **UVE3003** (80 Gew%) und **P3307** (20 Gew%) ohne Initiator
- Abbildung 72 IR-Spektren zur Identifizierung der Banden der ungesättigten Gruppe des **UVE3003** und **P3307** nach thermischer Polymerisation von **P3307** als Homopolymer und **UVE3003** mit **P3307** als Copolymer mit **AIBN** (1,0 Gew%) bei Siedetemperatur des Lösungsmittels **THF**
- Abbildung 73 Pulverlackfilm nach Laserbestrahlung im Linienfokus (Parameter wie in Tabelle 17) des Präpolymer **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit dem NIR Initiatorsystem mit **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) als Initiator; links: **S5** (0,06 Gew%) nach Bestrahlung mit $\lambda=808\text{ nm}$; Mitte: **S5** (0,06 Gew%) nach Bestrahlung mit $\lambda=980\text{ nm}$; rechts: **S5** (0,06 Gew%) / **S16** (0,06 Gew%) nach Bestrahlung mit Kombination von $\lambda=808\text{ nm}$ und $\lambda=980\text{ nm}$; Pulverlacke vor Laserbestrahlung bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 60 s bereits durch Sintern auf dem Aluminiumsubstrat teilweise verfilmt
- Abbildung 74 Pulverlackfilm nach Laserbestrahlung im Linienfokus ($\lambda=808\text{ nm}/P=106\text{ W}$ und $\lambda=980\text{ nm}/P=107\text{ W}$; $v_{\text{Scan}}=60\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) des Präpolymer **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **S16** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%); Bestrahlung ohne thermischer Vorbehandlung zum Sintern des Pulverlackes
- Abbildung 75 Berechnung der Absorptions- (links) und Streuungsspektren (rechts) der Pigmente in **TMPTA** nach Theorie von Kubelka-Munk bei Messung der Remissionsspektren vor einem weißen und schwarzen Untergrund im Vergleich zur relativen Emission der LED-790 und dem Laser bei 808 nm
- Abbildung 76 Mikroskopie-Aufnahmen von **TMPTA** mit Pigmentpartikeln (1,0 Gew%) nach Einarbeitung über Dispergierung der Partikel; a) **CoAl₂O₄**, b) **Cu-Phthal**, c) **Fe₂O₃**, d) **TiO₂**

- Abbildung 77 Reaktivität (links) und Umsatz (rechts) der Photopolymerisation nach 10 Minuten von **TMPTA** in Abhängigkeit der Pigmentkonzentration mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); Umsatz mit der theoretischen Polymerisationsenthalpie $\Delta Q_{\text{Theo}} = 809,9 \text{ J/g}$ berechnet; gestrichelte Linie zeigt $\Delta Q/\Delta t_{\text{max}}$ und den Umsatz für das System **TMPTA**, **S5** (0,06 Gew%), **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) ohne Pigment
- Abbildung 78 Transmission des Lichtes der pigmentierten Filme zwischen zwei Objektträgern bei 790 nm in Abhängigkeit vom Pigmentanteil in **TMPTA** (Schichtdicke 50 μm)
- Abbildung 79 Photopolymerisation des Präpolymers **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) bei unterschiedlicher Pigmentierung (10,0 Gew%) mit dem NIR Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
- Abbildung 80 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Au-Nanopartikel (0,03 Gew%) in **THF** nach Lasergenerierung ($t=3\text{min}$; 16kHz; Pulsdauer 8 ns, Fluenz: $3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$; $V=30\text{mL}$) über Methode der Scheibenzentrifuge; Anpassung der Messdaten an Verteilung nach Rosin-Rammler-Sperling-Bennet (RRSB) mit $d_{63} = 27 \text{ nm}$
- Abbildung 81 Normiertes Absorptionsspektrum von **S5** $2,3\cdot 10^{-5} \text{ M}$ in **THF** und konkurrierende Absorption der Au-Nanopartikel ($w(\text{Au})=0,04 \text{ Gew\%}$; $0,4 \text{ g/L}$) und Differenzspektrum von 'S5 mit Au-Nanopartikeln' zu 'S5' zur Darstellung der Plasmonenresonanz der Nanopartikel
- Abbildung 82 Lichtmikroskopie- und Transelektronenmikroskopieaufnahmen der Pulverlackproben **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel (0,015 Gew%); **a)** Einarbeitung der Au-Nanopartikel als Kolloid in **THF** über Extrusion des Präpolymers; **b)** Film des Pulverlackes nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel über Extrusion des Präpolymers; **c)** Aggregate der Au-Nanopartikel nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel über Extrusion des Präpolymers; Filmschnitte der Dicke 60 μm **d)** Film des Pulverlackes nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel über Lösen des Präpolymers in dem Au-Nanopartikel-**THF** Kolloid und Abdampfen im Vakuum; **e)** und **f)** Au-Nanopartikel nach Einarbeitung über Lösen des Präpolymers in dem Au-Nanopartikel-**THF** Kolloid und Abdampfen im Vakuum; Filmschnitte der Dicke 100 μm
- Abbildung 83 Berechnung des Absorptionsspektrums der Au-Nanopartikel in **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) nach Theorie von Kubelka-Munk bei Messung der Remissionsspektren vor einem weißen und schwarzen Untergrund

- Abbildung 84 Vergleich der Photopolymerisation der Monomere und Pulverlackharze mit Au-Nanopartikeln und dem NIR-Initiatorsystem **S5** (0,06 Gew%) / **tBPI-NTf₂** (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); links: Präpolymergemisch **UVE3003** (80,0 Gew%) / **P3307** (20,0 Gew%) mit Au-Nanopartikeln (0,03 Gew%) nach Einarbeitung der Nanopartikel über Extrusion und Mahlen des Präpolymers; rechts: **TMPTA** nach Einarbeitung der Au-Nanopartikel als Kolloid in **THF**

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	IR-Absorptionsbanden der funktionellen ungesättigten Gruppen der Monomere/Präpolymere; ^a Herstellerangaben
Tabelle 2	Fehler der Photo-DSC-Messungen für die eingesetzten Monomere nach Ermittlung der Standardabweichung der Probe mit dem NIR-Initiatorsystem S5 (0,06 Gew%) / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%); ^a Fehler der Photo-DSC-Messungen der Monomer/Präpolymer-Gemische mit UVE3003
Tabelle 3	Viskosität der Acrylatmonomere und des Metacrylatpräpolymers laut Herstellerangabe bei 25°C
Tabelle 4	Iodzahl $[\text{g } \{\text{Iod}\} \cdot 100\text{g}^{-1} \{\text{Präpolymer}\}]$ bzw. Zahl der Doppelbindungen in der Einheit $[\text{g } \{\text{Präpolymer}\} \cdot \text{mol}^{-1} \{\text{Doppelbindungen}\}]$ der Präpolymere
Tabelle 5	Mittels Cyclovoltammetrie gemessene Reduktions (E_{Red})- und Oxidationspotentiale (E_{Ox}) der Initiatoren
Tabelle 6	Chemische Strukturen der eingesetzten Absorber (siehe auch Abbildung 34); ^a Herstellerbezeichnung des Zulieferers FEW Chemicals GmbH
Tabelle 7	Maximum des Absorptionsspektrums $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$; Maximum des Fluoreszenzemissionsspektrums $\lambda_{\text{max}}^{\text{fluo}}$, Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{fluo} , Halbwertszeiten τ_{F} und Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_{F} der Absorber in Methanol; ^a Fluoreszenzemissionsspektrum teilweise außerhalb des Detektorbereiches; bkeineMesswerte bestimmt
Tabelle 8	Elektrochemische Potentiale der Absorber und Berechnung der Freien Enthalpie des Elektronentransfers zum tBPI⁺ ($E_{\text{Red}} = -0,54\text{V}$) und Triazin A ($E_{\text{Red}} = -0,77\text{ V}$)
Tabelle 9	Zusammenfassung der Daten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Ausbleichens k_{Bleichen} durch photoinduzierten Zerfall des S5 bei Bestrahlung mit der LED-790 bei unterschiedlichen Initiatoren In , Sensibilisator- c_{S5} und Initiatorkonzentration c_{In}
Tabelle 10	Umsatz des UDMA-TMHDl aus FTIR Messungen mit dem NIR Initiatorsystem S5 / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808\text{ nm}$; 5 Scans; $v=500\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $P=150\text{ W}$) und der LED-790 ($I=100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; $t=600\text{ s}$) bei verschiedenen Sensibilisatorkonzentrationen (0,06 Gew%; 0,12 Gew%)
Tabelle 11	Initiierungstemperatur für die thermische Polymerisation der Monomere; DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); ^a Präpolymerengemisch im Verhältnis von UVE3003 80,0 Gew% zu P3307 20,0 Gew%

Tabelle 12	Initiierungstemperatur für die thermisch induzierte radikalische Polymerisation der Monomere mit NIR-Initiator S5 (0,06 Gew%) / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: 10 K·min ⁻¹)
Tabelle 13	Initiierungstemperatur für die thermisch induzierte kationische Polymerisation der Monomere mit NIR-Initiator S5 (0,1 Gew%) / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%); DSC Messung der Onset-Temperatur der exothermen Polymerisation (Heizrate: 10 K·min ⁻¹); ^a endotherme Enthalpie durch Sieden des Monomers bei 150°C
Tabelle 14	Initiierungstemperatur (T _{in}) und Polymerisationsenthalpie (ΔH _{exo}) der thermisch induzierten Polymerisation der Präpolymer/Monomergemische mit dem Initiatorsystem S5 (0,06 Gew%) und tBPI-NTf₂ oder Triazin A (2,0 Gew%) als Initiator mittels Bestimmung der Onsettemperatur des exothermen Peaks der Polymerisation bei DSC-Messungen (Heizrate 10 K·min ⁻¹); ^a zwei Peaks der exothermen Polymerisation; ^b zweiter Peak der exothermen Polymerisation vorliegend, jedoch nicht auswertbar; Reaktionsenthalpie der thermischen Polymerisation der Präpolymer/Monomergemische mit ^c AIBN oder ^d CHP
Tabelle 15	Reaktivität und Umsatz der Photopolymerisation des Präpolymers UVE3003 mit unterschiedlichen Comonomeren, Konzentration von S5 , Initiator und Initiatorkonzentration bei Bestrahlung mit der LED-790 (I=40 mW·cm ⁻²) aus Photo-DSC Messungen unter isothermen Bedingungen bei 90°C; ^a bereits beim Schmelzen thermische Initiierung der Polymerisation
Tabelle 16	Umsätze der Präpolymere UVE3003 (80,0 Gew%) und P3307 (20,0 Gew%) des Copolymerisats nach der Bestrahlung mit dem IR-Strahler für 120s mit dem NIR Initiatorsystem S5 (0,12 Gew%) / tBPI-NTf₂ bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen
Tabelle 17	Photopolymerisation und Filmbildung der Pulverlacke UVE3003 (80,0 Gew%) / P3307 (20,0 Gew%) nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus (λ=808 nm; λ=980 nm; P=135 W; v _{Scan} =60 mm·s ⁻¹ ; Energiedichte=9 J·mm ⁻²) und im Bereich unmittelbar neben Linienfokus mit S5 (0,06 Gew%) oder Kombination von S5 (0,06 Gew%) / S16 (0,06 Gew%) und tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%) als Initiator; Pulverlacke vor Laserbestrahlung bei 80 °C für 60 s bereits durch Sintern auf dem Aluminiumsubstrat teilweise verfilmt (vgl. Abbildung 73); ^a Laserleistung in den beiden Wellenlängen jeweils 70 W; ^b Nachvernetzung aus exothermer Reaktionsenthalpie von DSC Messungen (Heizrate 10 K·min ⁻¹) nach Bestrahlung von Polymermaterial unmittelbar neben dem Linienfokus

Tabelle 18	<p>Maximale Temperaturentwicklung T_{\max}, Umsatz der Photopolymerisation der Präpolymere UVE3003 (80,0 Gew%) / P3307 (20,0 Gew%) aus FTIR Messungen und Glasübergang der gebildeten Polymerfilme T_G nach Bestrahlung mit dem Laser im Linienfokus ($\lambda=808$ nm; $\lambda=980$ nm; $v_{\text{Scan}}=60$ mm·s⁻¹) mit S5 (0,06 Gew%) / S16 (0,06 Gew%) und tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%) als Initiator; Probe ohne Vorbehandlung zum Sintern des Pulverlack (vgl. Abbildung 74)</p>
Tabelle 19	<p>Reaktivität und Umsatz der Photopolymerisation des UDMA-TMHDI aus Photo-DSC Messungen nach Bestrahlung mit LED-790 ($I=40$ mW·cm⁻²) mit dem NIR Initiatorsystem S5 (0,06 Gew%) / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%) und variierender Pigmentkonzentration; ^aUmsatz mit der theoretischen Polymerisationsenthalpie $\Delta Q_{\text{Theo}} = 229,8$ J/g kalkuliert</p>
Tabelle 20	<p>Umsatz der Photopolymerisation mittels FTIR-Messungen von UDMA-TMHDI in Abhängigkeit der Pigmentierung mit dem NIR Initiatorsystem S5 (0,06 Gew%) / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%) nach Bestrahlung mit der LED-790 ($I=100$ mW·cm⁻²) unter Stickstoffatmosphäre und einer Schichtdicke von 50 µm</p>
Tabelle 21	<p>Umsatz und Temperaturentwicklung bei Photopolymerisation des UDMA-TMHDI aus FTIR Messungen nach Bestrahlung mit den Laserlinienfokus ($\lambda=808$nm; $P=161$ W; $v_{\text{Scan}}=10$ mm·s⁻¹) mit dem NIR Initiatorsystem S5 (0,06 Gew%) / tBPI-NTf₂ (2,0 Gew%) und einer Pigmentkonzentration von 10,0 Gew%</p>

6.4 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

A	Akzeptor
AIBN	Azobis-isobutyronitril
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BPh₄⁻	Tetraphenylborat
B(PhF₅)₄⁻	Tetrakis(pentafluorophenyl)borat
CHP	Cumolhydroperoxid
CtP	Computer-to-Plate
Cu-Phthal	Kupferphtahlocyaninpigment
D	Donator
DSC	Differential Scanning Calorimetry / Dynamische Differenzkalorimetrie
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
E, E*	Edukt
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
 HDDA	Hexandioldiacrylat
HOMO	highest occupied molecule orbital
IC	Internal Conversion / innere Umwandlung
In	Initiator
ISC	Intersystem Crossing
iPPMPI⁺	Isopropylphenyl-methylphenyliodoniumkation
LED	Light-emitting diode array
LED-750	LED array mit Emissionsmaximum bei 750nm
LED-790	LED array mit Emissionsmaximum bei 790nm
LED-830	LED array mit Emissionsmaximum bei 830nm
LED-850	LED array mit Emissionsmaximum bei 850nm
LED-870	LED array mit Emissionsmaximum bei 870nm
LED-940	LED array mit Emissionsmaximum bei 940nm
LUMO	lowest unoccupied molecule orbital
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NIR	nahes Infrarot
NTf₂⁻	Bis(trifluormethylsulfonyl)imidanion

P, P*	Produkt
P3307	Vinylurethan Präpolymer von DSM Coatings
PEG(600)DA	Polyethylenglykol(600)diacrylat
PF₆⁻	Hexafluorosphatanion
RhB	Rhodamin B
RRSB	Rosin-Rammner-Sperling-Bennet
S₀	Grundzustand
S₁	erster angeregter Zustand
Sens	Sensibilisator
tBPI⁺	Bis(tert-butylphenyl)iodoniumkation
THF	Tetrahydrofuran
TMPTA	Trimethylolpropantriacylat
TPGDA	Tripropylenglykoldiacrylat
UDMA-TMHDI	1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan
UV	Ultraviolett
UVE3003	Maleinatpolyester Präpolymer von Cytec
VE	Vinylether
Vis	visible / sichtbar
Z	Übergangswahrscheinlichkeit
Z₁*, Z₂	Zwischenprodukte

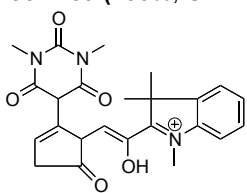
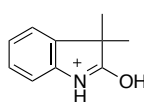
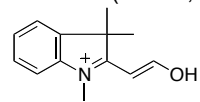
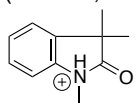
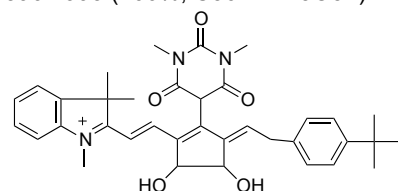
Mathematische Symbole und physikalische Konstanten

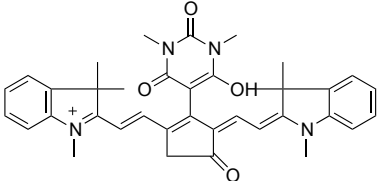
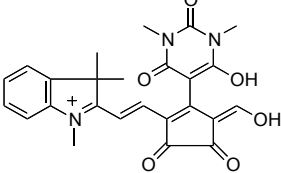
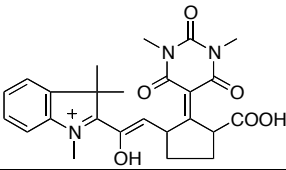
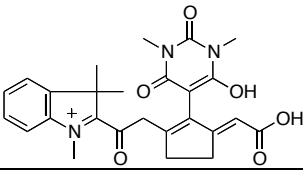
β	Massekonzentration
ΔQ_{exo}	exotherme Reaktionsenthalpie
ΔQ	Wärmemenge
$\Delta Q/\Delta t$	Wärmefluss
ΔG^0	freie Reaktionsenthalpie
ΔG_{ET}	freie Enthalpie des Elektronentransfers
δ	Phasenverschiebung
ε	Permittivität
ε_λ	Extinktionskoeffizient der Wellenlänge λ
η^*	komplexe Viskosität
λ_0	Reorganisationsenergie
λ	Wellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximum
τ_{F}	Lebenszeit der Fluoreszenz
τ_{IC}	Lebenszeit der inneren Umwandlung
$\nu_0, \nu_1, \nu_2, \dots$	Schwingungszustände
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
φ	differentielle Quantenausbeute der Photoreaktion
Φ_{F}	Fluoreszenzquantenausbeute
$\Psi_{\text{DA}}, \Psi_{\text{D}^+\text{A}^-}$	Wellenfunktionen der Zustände DA und $\text{D}^+ \text{A}^-$
a_{H}^+	Kationenaktivität
c	Stoffmengenkonzentration
c_{Vak}	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d	Schichtdicke
d_{Part}	Partikeldurchmesser
d_{63}	Lageparameter der RRSB-Verteilung
e	Elementarladung
E_λ	Extinktion des dekadischen Logarithmus der Wellenlänge λ
E'_λ	Extinktion des natürlichen Logarithmus der Wellenlänge λ
E_{00}	Anregungsenergie
E_{a}	Aktivierungsenergie
E_{Coul}	Coloumbenergie
E_{Ox}	Oxidationspotential

E_{Red}	Reduktionspotential
F	Faradaykonstante
f_i	Aktivitätskoeffizient
G^*	komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
H^{el}	Hamiltonoperator des Elektronenübergangs
I	Strahlungsleistungsdichte
k	Streuparameter der RRSB-Verteilung
k_B	Boltzmannkonstante
k_{ET}	Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers
k_F	Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz
k_{Zerfall}	Geschwindigkeitskonstante des photoinduzierten Zerfalls
n	Netzwerkdichte
N	Massedichteverteilung
N_A	Avogadrozahl
N_{Kationen}	Zahl der generierten Kationen
N_{Sens}	Zahl des eingesetzten Sensibilisators
Q_{Kation}	Kationenausbeute
r	Abstand der Teilchen
R	universelle Gaskonstante
T	Temperatur
T_G	Glasübergangstemperatur
U_{DB}	Umsatz der Doppelbindungen
v_{Scan}	Scangeschwindigkeit

6.5 Messdaten

Tabelle A1 Massenspektrometrie gekoppelt mit UPLC und Strukturvorschlag der Zerfallsprodukte des Absorbers **S1** nach Bestrahlung mit der LED-790 bis zum kompletten Abbau der Absorptionsbande; RT= Retentionszeit; CID: collision induced dissociation

RT [min]	Precursor CE [eV]	Fragment Ionen nach CID <i>m/z</i> (relative Intensität [%], elementare Zusammensetzung), Precursor Ion fett markiert
0,5	[M] ⁺ , 20	436.1785 (100%, C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₅ ⁺), 265.1422 (7.4%, C ₁₈ H ₁₉ NO ⁺ .)
4,9	[M] ⁺ , 20	482.1821 (77.84%, C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O ₇ ⁺), 464.1733 (13.29%, C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₆ ⁺), 277.0762 (9.25%, C ₁₇ H ₁₁ NO ₃ ⁺ .), 265.0762 (15.37%, C ₁₆ H ₁₁ NO ₃ ⁺ .), 249.0817 (18.16%, C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ ⁺ .), 247.0663 (9.82%, C ₁₆ H ₉ NO ₂ ⁺ .), 237.0838 (18.33%, C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₄ ⁺), 219.0711 (7.35%, C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₃ ⁺), 209.0413 (19.51%, C ₁₃ H ₇ NO ₂ ⁺), 200.1027 (7.29%, C ₁₃ H ₁₄ NO ⁺), 191.031 (23.68%, C ₈ H ₅ N ₃ O ₃ ⁺), 188.1035 (17.05%, C ₁₂ H ₁₄ NO ⁺), 181.0463 (15.84%, C ₇ H ₇ N ₃ O ₃ ⁺), 172.108 (52.67%, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 163.0363 (23.3%, C ₇ H ₅ N ₃ O ₂ ⁺), 160.1094 (100%, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 145.087 (6.07%, C ₁₀ H ₁₁ N ⁺ .)
5,1	[M] ⁺ , 20	436.1789 (100%, C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₅ ⁺), 265.1424 (7.28%, C ₁₈ H ₁₉ NO ⁺ .) 
5,5	[M] ⁺ , 20	358.1702 (49.92%, C ₁₉ H ₂₄ N ₃ O ₄ ⁺), 199.0681 (69.04%, C ₈ H ₁₁ N ₂ O ₄ ⁺), 186.125 (100%, C ₁₃ H ₁₆ N ⁺), 171.1015 (9.26%, C ₁₂ H ₁₃ N ⁺), 159.1034 (9.18%, C ₁₁ H ₁₃ N ⁺ .)
5,9	[M] ⁺ , 20	494.1807 (69.74%, C ₂₆ H ₂₈ N ₃ O ₇ ⁺), 307.0911 (6.67%, C ₁₈ H ₁₃ NO ₄ ⁺), 305.0701 (11.37%, C ₁₈ H ₁₁ NO ₄ ⁺), 276.0708 (6.26%, C ₁₇ H ₁₀ NO ₃ ⁺), 261.0827 (31.57%, C ₁₇ H ₁₁ NO ₂ ⁺), 259.0632 (5.62%, C ₁₇ H ₉ NO ₂ ⁺), 249.0795 (8.36%, C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ ⁺), 233.0868 (35.33%, C ₁₆ H ₁₁ NO ⁺), 188.1027 (20.64%, C ₁₂ H ₁₄ NO ⁺), 172.1086 (25.48%, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 160.1093 (100%, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 145.0874 (5.59%, C ₁₀ H ₁₁ N ⁺ .)
		162.09 (100%, C ₁₀ H ₁₂ NO ⁺), 147.06 (19.54%, C ₉ H ₉ NO ⁺), 144.08 (29.72%, C ₁₀ H ₁₀ N ⁺)
6,1	[M] ⁺ , 10	
6,9	[M] ⁺ , 20	202.1202 (14.23%, C ₁₃ H ₁₆ NO ⁺), 187.0971 (92.11%, C ₁₂ H ₁₃ NO ⁺), 172.0754 (7.33%, C ₁₁ H ₁₀ NO ⁺), 170.0935 (6.46%, C ₁₂ H ₁₂ N ⁺), 158.0958 (100%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺), 144.0803 (6.08%, C ₁₀ H ₁₀ N ⁺) 
7,2	[M] ⁺ , 20	176.1042 (13.65%, C ₁₁ H ₁₄ NO ⁺), 161.08 (100%, C ₁₀ H ₁₁ NO ⁺), 158.1 (21.52%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺) 
7,7	[M] ⁺ , 20	416.1906 (100%, C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₃ ⁺), 401.1675 (56.8%, C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₃ ⁺), 245.0892 (7.76%, C ₁₇ H ₁₁ NO ⁺), 158.0952 (7.43%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺)
		596.2993 (100%, C ₃₆ H ₄₂ N ₃ O ₅ ⁺)
9,0	[M] ⁺ , 20	

9,2	[M] ⁺ , 20	603.2868 (100%, C ₃₇ H ₃₉ N ₄ O ₄ ⁺), 432.25 (21.33%, C ₂₈ H ₃₄ N ₃ O ₃ ⁺), 417.2258 (17.33%, C ₂₇ H ₃₁ N ₃ O ₃ ⁺) 
9,3	[M] ⁺ , 20	482.1821 (69.93%, C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O ₇ ⁺), 464.1721 (46.31%, C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₆ ⁺), 277.0815 (11.67%, C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₃ ⁺), 249.0827 (21.33%, C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O ₂ ⁺), 237.0835 (5.6%, C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₄ ⁺), 233.0872 (6.03%, C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ⁺), 221.0874 (7.99%, C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ⁺), 209.0411 (9.83%, C ₁₃ H ₇ N ₂ O ₂ ⁺), 202.1181 (6%, C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ⁺), 191.0314 (14.73%, C ₈ H ₅ N ₃ O ₃ ⁺), 188.1041 (21.75%, C ₁₂ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 181.0468 (8.28%, C ₇ H ₇ N ₃ O ₃ ⁺), 174.0879 (5.73%, C ₁₁ H ₁₂ N ₃ O ⁺), 172.1089 (15.7%, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 163.038 (13.79%, C ₇ H ₅ N ₃ O ₂ ⁺), 160.1097 (100% C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 158.0968 (14.61%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺), 146.095 (6.65%, C ₁₀ H ₁₂ N ⁺)
9,6	[M] ⁺ , 10	462.1609 (23.47%, C ₂₅ H ₂₄ N ₃ O ₆ ⁺), 317.073 (100%, C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₆ ⁺), 289.08 (5.8%, C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₅ ⁺), 233.0892 (7.86%, C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ ⁺) 
9,9	[M] ⁺ , 20	494.1818 (100%, C ₂₆ H ₂₈ N ₃ O ₇ ⁺), 476.1699 (40.84%, C ₂₆ H ₂₆ N ₃ O ₆ ⁺), 452.1703 (6.47%, C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₆ ⁺), 304.1281 (14.88%, C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ ⁺), 261.089 (6.19%, C ₁₇ H ₁₁ N ₂ O ₂ ⁺), 188.1039 (76.71%, C ₁₂ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 173.1139 (7.26%, C ₁₂ H ₁₅ N ⁺), 160.1099 (37.25%, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 158.0941 (14.76%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺)
10,1	[M] ⁺ , 20	466.1895 (100%, C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O ₆ ⁺), 448.1774 (49.18%, C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₅ ⁺), 430.1672 (17.62%, C ₂₅ H ₂₄ N ₃ O ₄ ⁺), 420.1822 (17.95%, C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₄ ⁺), 06.1717 (8.51%, C ₂₃ H ₂₄ N ₃ O ₄ ⁺), 402.1735 (24.2%, C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₃ ⁺), 388.1567 (7.41%, C ₂₃ H ₂₂ N ₃ O ₃ ⁺), 302.0821 (10.96%, C ₁₉ H ₁₂ N ₃ O ₃ ⁺), 289.08 (12.69%, C ₁₈ H ₁₁ N ₃ O ₃ ⁺), 273.0871 (13.57%, C ₁₈ H ₁₁ N ₂ O ₂ ⁺), 261.0871 (17.14%, C ₁₇ H ₁₁ N ₂ O ₂ ⁺), 259.0687 (5.57%, C ₁₇ H ₉ N ₂ O ₂ ⁺), 246.1201 (19.53%, C ₁₈ H ₁₆ N ⁺), 233.0917 (20.74%, C ₁₅ H ₁₁ N ₃ ⁺), 231.0894 (5.5%, C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ ⁺), 200.104 (10.9%, C ₁₃ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 188.1047 (27.95%, C ₁₂ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 172.1057 (8.51%, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 160.1102 (41.06%, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 158.0966 (19.8%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺) 
10,5	[M] ⁺ , 20	494.1819 (70.36%, C ₂₆ H ₂₈ N ₃ O ₇ ⁺), 261.0835 (12.79%, C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₄ ⁺), 233.088 (12.95%, C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ ⁺), 188.1051 (17.38%, C ₁₂ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 176.1025 (5.65%, C ₁₁ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 172.1104 (6.72%, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 160.1101 (100%, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 158.0972 (12.86%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺)
10,9	[M] ⁺ , 20	478.1887 (48.28%, C ₂₆ H ₂₈ N ₃ O ₆ ⁺), 460.1767 (31.05%, C ₂₆ H ₂₆ N ₃ O ₅ ⁺), 436.1795 (7.1%, C ₂₄ H ₂₆ N ₃ O ₅ ⁺), 432.1855 (6.73%, C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₄ ⁺), 416.1864 (14.97%, C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₃ ⁺), 273.0847 (7.4%, C ₁₈ H ₁₁ N ₂ O ₂ ⁺), 260.1348 (5.36%, C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₂ ⁺), 247.1043 (16.73%, C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ⁺), 245.0931 (16.77%, C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ⁺), 188.1041 (100%, C ₁₂ H ₁₄ N ₃ O ⁺), 160.1097 (33.48%, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺), 158.0962 (10.63%, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺) 

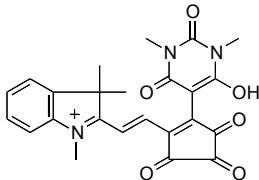
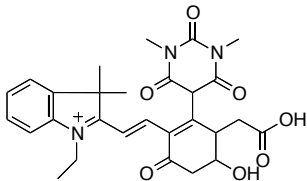
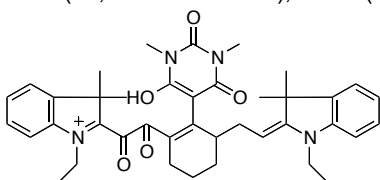
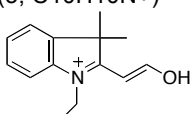
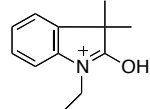
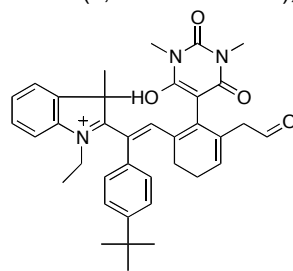
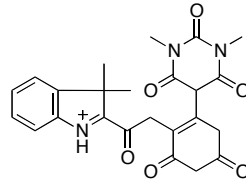
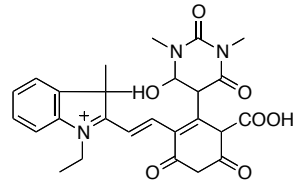
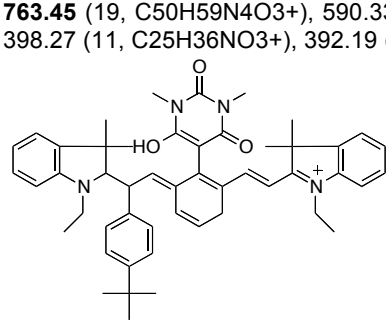
11,3	[M] ⁺ , 10		448.1422 (8.35%, C ₂₄ H ₂₂ N ₃ O ₆ ⁺), 303.0561 (100%, C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₆ ⁺) 303.0548 (100% C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₆ ⁺), 259.0661 (16.87%, C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₄ ⁺), 189.0145 (7.83%, C ₅ H ₅ N ₂ O ₆ ⁺), 161.0205 (26.27%, C ₄ H ₅ N ₂ O ₅ ⁺)
			334.2115 (100%, C ₁₈ H ₂₈ N ₃ O ₃ ⁺), 319.188 (22.99%, C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O ₃ ⁺), 316.2015 (12.08%, C ₁₈ H ₂₆ N ₃ O ₂ ⁺), 290.1869 (5.53%, C ₁₆ H ₂₄ N ₃ O ₂ ⁺), 278.1497 (19.32%, C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₃ ⁺), 260.1377 (5.18%, C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₂ ⁺), 175.1086 (12.4%, C ₇ H ₁₅ N ₂ O ₃ ⁺)

Tabelle A2 Massenspektrometrie mit Trennung über Flüssigchromatographie und Strukturvorschlag der Zerfallsprodukte des Absorbers **S2** nach Bestrahlung mit der LED-790 bis zum kompletten Abbau der Absorptionsbande; RT= Retentionszeit; CID: collision induced dissociation

RT [min]	Precursor CE [eV]	Fragment Ionen nach CID <i>m/z</i> (rel. int. [%], elementare Zusammensetzung), Precursor Ion fett markiert	
5.6	[M] ⁺ , 20		522.21 (100, C ₂₈ H ₃₂ N ₃ O ₇ ⁺), 504.2 (2, C ₂₈ H ₃₀ N ₃ O ₆ ⁺), 173.12 (2, C ₁₂ H ₁₅ N ⁺)
			663.34 (5, C ₄₀ H ₄₇ N ₄ O ₅ ⁺), 448.22 (100, C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₄ ⁺), 431.21 (3, C ₂₆ H ₂₉ N ₃ O ₃ ⁺), 275.1 (19, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 247.1 (3, C ₁₃ H ₁₅ N ₂ O ₃ ⁺), 174.13 (9, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺)
6.8	[M] ⁺ , 20		492.21 (84, C ₂₇ H ₃₀ N ₃ O ₆ ⁺), 464.21 (89, C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₅ ⁺), 319.09 (7, C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₆ ⁺), 291.09 (3, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₅ ⁺), 277.08 (3, C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₅ ⁺), 214.12 (2, C ₁₄ H ₁₆ NO ⁺), 187.13 (36, C ₁₃ H ₁₇ N ⁺), 181.05 (4, C ₁₂ H ₇ NO ⁺), 174.13 (100, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺), 172.11 (19, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 163.04 (7, C ₁₂ H ₅ N ⁺)
			216.14 (20, C ₁₄ H ₁₈ NO ⁺), 201.11 (100, C ₁₃ H ₁₅ NO ⁺), 186.09 (19, C ₁₂ H ₁₂ NO ⁺), 184.11 (8, C ₁₃ H ₁₄ N ⁺), 172.11 (96, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 158.1 (10, C ₁₁ H ₁₂ N ⁺), 144.08 (5, C ₁₀ H ₁₀ N ⁺)
7.6	[M] ⁺ , 20		

8	[M] ⁺ , 20	190.12 (22, C ₁₂ H ₁₆ NO ⁺), 175.1 (100, C ₁₁ H ₁₃ NO ⁺), 172.11 (21, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 160.08 (33, C ₁₀ H ₁₀ NO ⁺), 157.09 (4, C ₁₁ H ₁₁ N ⁺), 146.06 (3, C ₉ H ₈ NO ⁺), 144.08 (3, C ₁₀ H ₁₀ N ⁺) 
9.0	[M] ⁺ , 20	665.36 (71, C ₄₀ H ₄₉ N ₄ O ₅ ⁺), 647.35 (7, C ₄₀ H ₄₇ N ₄ O ₄ ⁺), 448.22 (46, C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₄ ⁺), 342.18 (2, C ₁₉ H ₂₄ N ₃ O ₃ ⁺), 294.18 (4, C ₁₅ H ₂₄ N ₃ O ₃ ⁺), 275.1 (11, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 216.14 (15, C ₁₄ H ₁₈ NO ⁺), 202.12 (11, C ₁₃ H ₁₆ NO ⁺), 200.14 (3, C ₁₄ H ₁₈ N ⁺), 187.14 (4, C ₁₃ H ₁₇ N ⁺), 174.13 (100, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺), 172.11 (7, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺)
9.3	[M] ⁺ , 20	690.35 (37, C ₄₆ H ₄₈ N ₃ O ₃ ⁺), 672.34 (12, C ₄₆ H ₄₆ N ₃ O ₂ ⁺), 663.34 (5, C ₄₅ H ₄₇ N ₂ O ₃ ⁺), 491.23 (5, C ₃₂ H ₃₁ N ₂ O ₃ ⁺), 476.21 (3, C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₃ ⁺), 472.22 (7, C ₃₃ H ₃₀ N ₂ O ₂ ⁺), 460.22 (2, C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₂ ⁺), 448.22 (100, C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ ⁺), 431.22 (2, C ₂₆ H ₂₉ N ₃ O ₃ ⁺), 318.18 (16, C ₁₇ H ₂₄ N ₃ O ₃ ⁺), 294.18 (6, C ₁₅ H ₂₄ N ₃ O ₃ ⁺), 287.1 (10, C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 275.1 (9, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 259.1 (5, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₃ ⁺), 230.11 (2, C ₁₄ H ₁₆ NO ₂ ⁺), 213.13 (7, C ₁₁ H ₁₉ NO ₃ ⁺), 202.12 (7, C ₁₃ H ₁₆ NO ⁺), 199.12 (12, C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ ⁺), 186.13 (2, C ₁₃ H ₁₆ N ⁺), 174.12 (12, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺)
9.5	[M] ⁺ , 20	606.32 (100, C ₃₈ H ₄₄ N ₃ O ₄ ⁺), 588.31 (3, C ₃₈ H ₄₂ N ₃ O ₃ ⁺), 433.2 (6, C ₂₆ H ₂₉ N ₂ O ₄ ⁺), 415.2 (29, C ₂₆ H ₂₇ N ₂ O ₃ ⁺), 405.21 (27, C ₂₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ ⁺), 387.20 (4, C ₂₅ H ₂₇ N ₂ O ₂ ⁺), 349.15 (3, C ₂₁ H ₂₁ N ₂ O ₃ ⁺), 271.11 (3, C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₃ ⁺), 174.13 (12, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺) 
9.7	[M] ⁺ , 20	554.2 (100, C ₃₅ H ₂₈ N ₃ O ₄ ⁺), 536.19 (14, C ₃₅ H ₂₆ N ₃ O ₃ ⁺), 275.1 (10, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 190.12 (17, C ₁₂ H ₁₆ NO ⁺), 174.12 (3, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺)
9.8	[M] ⁺ , 20	450.16 (39, C ₂₄ H ₂₄ N ₃ O ₆ ⁺), 432.15 (30, C ₂₄ H ₂₂ N ₃ O ₅ ⁺), 422.16 (9, C ₂₃ H ₂₄ N ₃ O ₅ ⁺), 417.12 (3, C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₅ ⁺), 408.15 (9, C ₂₂ H ₂₂ N ₃ O ₅ ⁺), 404.15 (17, C ₂₃ H ₂₂ N ₃ O ₄ ⁺), 390.14 (20, C ₂₂ H ₂₀ N ₃ O ₄ ⁺), 375.13 (5, C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄ ⁺), 362.14 (3, C ₂₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ ⁺), 347.13 (5, C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₃ ⁺), 336.12 (5, C ₁₅ H ₁₈ N ₃ O ₆ ⁺), 318.11 (3, C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₅ ⁺), 308.12 (3, C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₅ ⁺), 294.11 (34, C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ₅ ⁺), 289.09 (7, C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₅ ⁺), 277.08 (100, C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₅ ⁺), 266.11 (6, C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ ⁺), 261.09 (4, C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₄ ⁺), 259.07 (2, C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₄ ⁺), 252.1 (17, C ₁₁ H ₁₄ N ₃ O ₄ ⁺), 249.08 (18, C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₄ ⁺), 247.09 (2, C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₄ ⁺), 233.09 (4, C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ ⁺), 174.09 (12, C ₁₁ H ₁₂ NO ⁺), 163.04 (4, C ₁₂ H ₅ N ⁺), 158.06 (16, C ₁₀ H ₈ NO ⁺), 144.08 (7, C ₁₀ H ₁₀ N ⁺) 
10	[M] ⁺ , 10	524.23 (100, C ₂₈ H ₃₄ N ₃ O ₇ ⁺), 506.22 (34, C ₂₈ H ₃₂ N ₃ O ₆ ⁺), 491.23 (4, C ₂₈ H ₃₃ N ₃ O ₅ ⁺), 488.21 (7, C ₂₈ H ₃₀ N ₃ O ₅ ⁺), 478.23 (3, C ₂₇ H ₃₂ N ₃ O ₅ ⁺), 464.21 (4, C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₅ ⁺), 460.22 (9, C ₂₇ H ₃₀ N ₃ O ₄ ⁺), 301.12 (12, C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₄ ⁺), 287.1 (8, C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 277.11 (2, C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ ⁺), 275.1 (10, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₄ ⁺), 259.11 (10, C ₁₄ H ₁₅ N ₂ O ₃ ⁺), 257.09 (2, C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₃ ⁺), 249.12 (2, C ₁₇ H ₁₅ NO ⁺), 247.11 (5, C ₁₇ H ₁₃ NO ⁺), 216.14 (3, C ₁₄ H ₁₈ NO ⁺), 214.12 (3, C ₁₄ H ₁₆ NO ⁺), 202.12 (37, C ₁₃ H ₁₆ NO ⁺), 190.12 (9, C ₁₂ H ₁₆ NO ⁺), 174.13 (27, C ₁₂ H ₁₆ N ⁺), 172.11 (7, C ₁₂ H ₁₄ N ⁺), 162.13 (7, C ₁₁ H ₁₆ N ⁺), 160.11 (8, C ₁₁ H ₁₄ N ⁺)

11.6	[M] ⁺ , 20	<p>508.2 (73, C₂₇H₃₀N₃O₇⁺), 490.19 (22, C₂₇H₂₈N₃O₆⁺), 317.07 (100, C₁₅H₁₃N₂O₆⁺), 307.09 (5, C₁₄H₁₅N₂O₆⁺), 289.08 (9, C₁₄H₁₃N₂O₅⁺), 277.08 (2, C₁₃H₁₃N₂O₅⁺), 273.08 (19, C₁₄H₁₃N₂O₄⁺), 260.06 (14, C₁₃H₁₀N₂O₅⁺), 245.09 (5, C₁₃H₁₃N₂O₃⁺), 222.07 (5, C₁₁H₁₂N₂O₄⁺), 216.13 (4, C₁₄H₁₈N₂O⁺), 204.06 (10, C₁₁H₁₀N₂O₃⁺), 202.12 (5, C₁₃H₁₆N₂O⁺), 200.1 (3, C₁₃H₁₄N₂O⁺), 194.08 (3, C₁₀H₁₂N₂O₃⁺), 190.12 (14, C₁₂H₁₆N₂O⁺), 186.12 (5, C₁₃H₁₆N⁺), 184.11 (4, C₁₃H₁₄N⁺), 173.12 (37, C₁₂H₁₅N⁺), 158.1 (3, C₁₁H₁₂N⁺)</p> 
12.4	[M] ⁺ , 20	<p>763.45 (19, C₅₀H₅₉N₄O₃⁺), 590.33 (3, C₃₈H₄₄N₃O₃⁺), 576.31 (22, C₃₇H₄₂N₃O₃⁺), 398.27 (11, C₂₅H₃₆N₃O⁺), 392.19 (10, C₂₃H₂₆N₃O⁺), 332.23 (100, C₁₉H₃₀N₃O₂⁺)</p> 
13.9	[M] ⁺ , 20	<p>665.29 (58, C₃₈H₄₁N₄O₇⁺), 647.28 (2, C₃₈H₃₉N₄O₆⁺), 492.18 (2, C₂₆H₂₆N₃O₇⁺), 474.16 (3, C₂₆H₂₄N₃O₆⁺), 446.17 (2, C₂₅H₂₄N₃O₅⁺), 216.14 (4, C₁₄H₁₈N₂O⁺), 202.12 (72, C₁₃H₁₆N₂O⁺), 200.1 (5, C₁₃H₁₄N₂O⁺), 174.13 (100, C₁₂H₁₆N⁺), 172.11 (14, C₁₂H₁₄N⁺)</p>
15.1	[M] ⁺ , 20	<p>709.31 (85, C₄₇H₄₁N₄O₃⁺), 508.19 (3, C₃₄H₂₆N₃O₂⁺), 478.19 (10, C₃₃H₂₄N₃O⁺), 289.08 (19, C₁₈H₁₁N₃O⁺), 202.12 (63, C₁₃H₁₆N₂O⁺), 190.12 (14, C₁₂H₁₆N₂O⁺), 174.13 (100, C₁₂H₁₆N⁺), 172.11 (16, C₁₂H₁₄N⁺)</p>

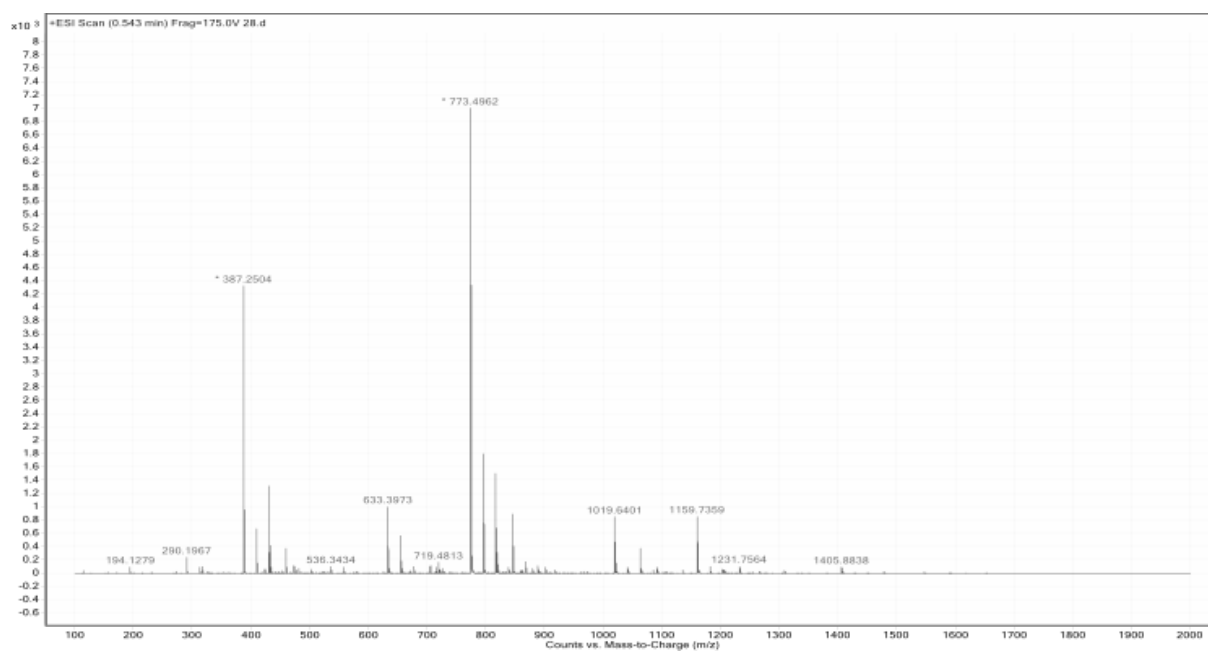


Abbildung A1 Massenspektrometrie des synthetisierten Aziridinharz AZ-TPGDA [VOGT 01]

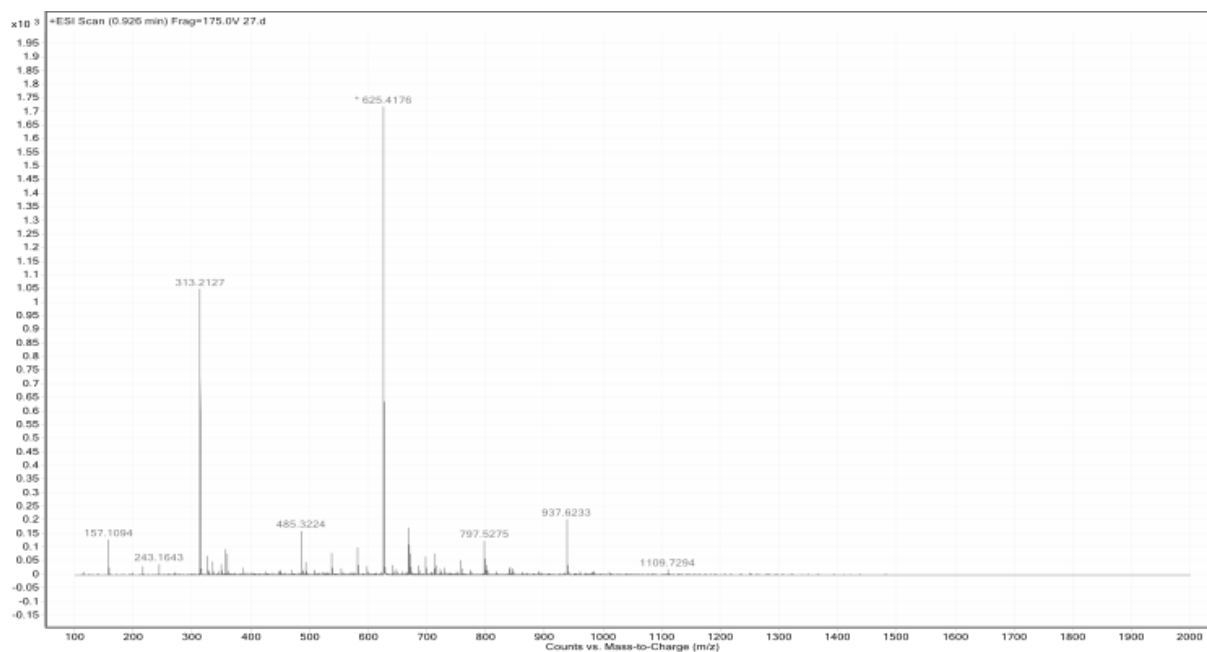


Abbildung A2 Massenspektrometrie des synthetisierten Aziridinharz **AZ-HDDA** [VOGT 01]

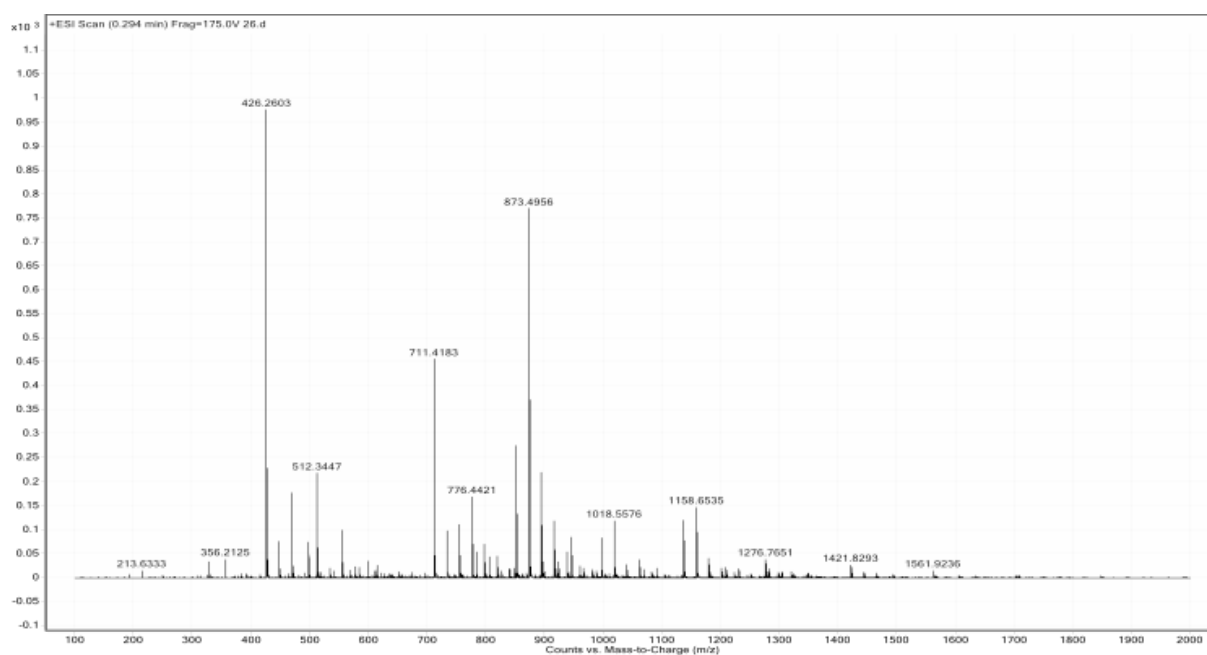


Abbildung A3 Massenspektrometrie des synthetisierten Aziridinharz **trisAZ-TMPTA** [VOGT 01]

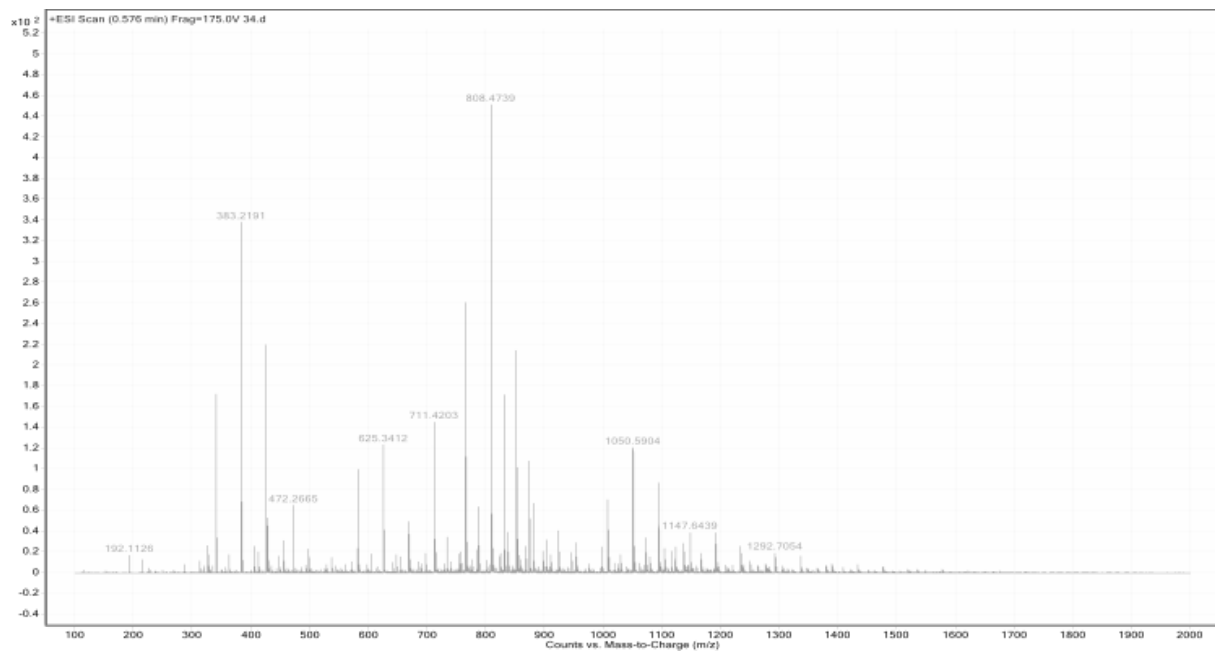


Abbildung A4 Massenspektrometrie des synthetisierten Aziridinharz **bisAZ-TMPTA** [VOGT 01]

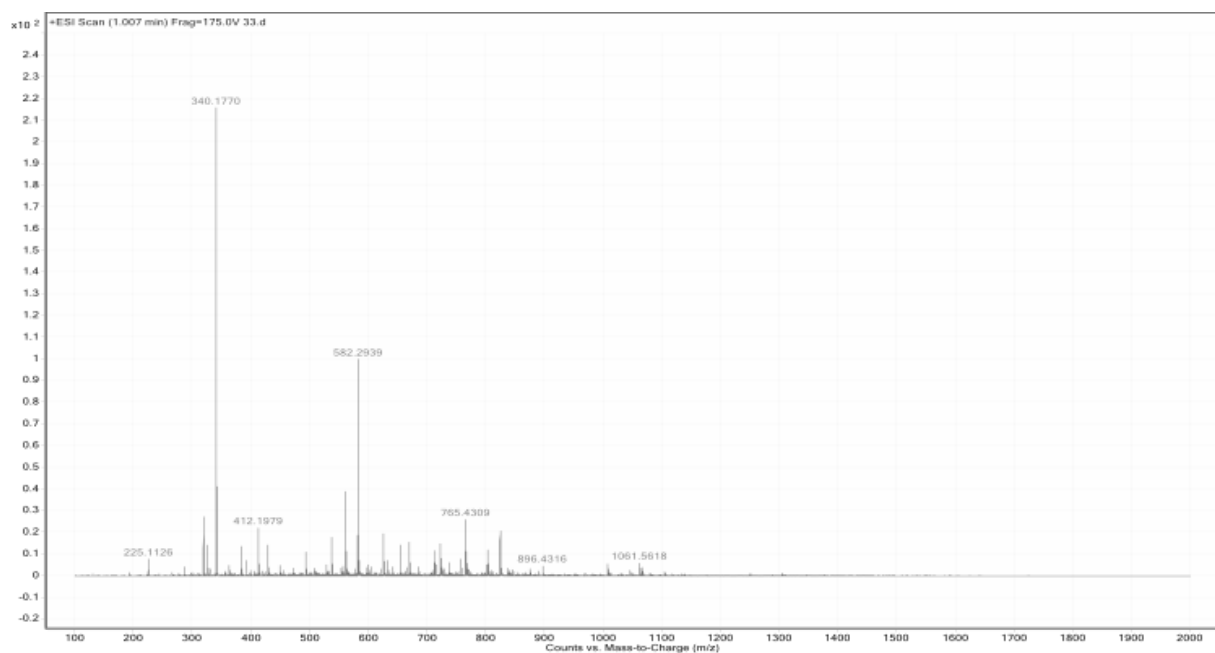


Abbildung A5 Massenspektrometrie des synthetisierten Aziridinharz **monoAZ-TMPTA** [VOGT 01]

Diese Seite wird aufgrund
des Datenschutzes in dieser
Version nicht dargestellt.

Diese Seite wird aufgrund
des Datenschutzes in dieser
Version nicht dargestellt.

Diese Seite wird aufgrund
des Datenschutzes in dieser
Version nicht dargestellt.